This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.

+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.

+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.

+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

A propos de ce livre

Ceci est une copie numérique d'un ouvrage conservé depuis des générations dans les rayonnages d'une bibliothèque avant d'être numérisé avec précaution par Google dans le cadre d'un projet visant à permettre aux internautes de découvrir l'ensemble du patrimoine littéraire mondial en ligne.

Ce livre étant relativement ancien, il n'est plus protégé par la loi sur les droits d'auteur et appartient à présent au domaine public. L'expression "appartenir au domaine public" signifie que le livre en question n'a jamais été soumis aux droits d'auteur ou que ses droits légaux sont arrivés à expiration. Les conditions requises pour qu'un livre tombe dans le domaine public peuvent varier d'un pays à l'autre. Les livres libres de droit sont autant de liens avec le passé. Ils sont les témoins de la richesse de notre histoire, de notre patrimoine culturel et de la connaissance humaine et sont trop souvent difficilement accessibles au public.

Les notes de bas de page et autres annotations en marge du texte présentes dans le volume original sont reprises dans ce fichier, comme un souvenir du long chemin parcouru par l'ouvrage depuis la maison d'édition en passant par la bibliothèque pour finalement se retrouver entre vos mains.

Consignes d'utilisation

Google est fier de travailler en partenariat avec des bibliothèques à la numérisation des ouvrages appartenant au domaine public et de les rendre ainsi accessibles à tous. Ces livres sont en effet la propriété de tous et de toutes et nous sommes tout simplement les gardiens de ce patrimoine. Il s'agit toutefois d'un projet coûteux. Par conséquent et en vue de poursuivre la diffusion de ces ressources inépuisables, nous avons pris les dispositions nécessaires afin de prévenir les éventuels abus auxquels pourraient se livrer des sites marchands tiers, notamment en instaurant des contraintes techniques relatives aux requêtes automatisées.

Nous vous demandons également de:

+ *Ne pas utiliser les fichiers à des fins commerciales* Nous avons conçu le programme Google Recherche de Livres à l'usage des particuliers. Nous vous demandons donc d'utiliser uniquement ces fichiers à des fins personnelles. Ils ne sauraient en effet être employés dans un quelconque but commercial.

+ *Ne pas procéder à des requêtes automatisées* N'envoyez aucune requête automatisée quelle qu'elle soit au système Google. Si vous effectuez des recherches concernant les logiciels de traduction, la reconnaissance optique de caractères ou tout autre domaine nécessitant de disposer d'importantes quantités de texte, n'hésitez pas à nous contacter. Nous encourageons pour la réalisation de ce type de travaux l'utilisation des ouvrages et documents appartenant au domaine public et serions heureux de vous être utile.

+ *Ne pas supprimer l'attribution* Le filigrane Google contenu dans chaque fichier est indispensable pour informer les internautes de notre projet et leur permettre d'accéder à davantage de documents par l'intermédiaire du Programme Google Recherche de Livres. Ne le supprimez en aucun cas.

+ *Rester dans la légalité* Quelle que soit l'utilisation que vous comptez faire des fichiers, n'oubliez pas qu'il est de votre responsabilité de veiller à respecter la loi. Si un ouvrage appartient au domaine public américain, n'en déduisez pas pour autant qu'il en va de même dans les autres pays. La durée légale des droits d'auteur d'un livre varie d'un pays à l'autre. Nous ne sommes donc pas en mesure de répertorier les ouvrages dont l'utilisation est autorisée et ceux dont elle ne l'est pas. Ne croyez pas que le simple fait d'afficher un livre sur Google Recherche de Livres signifie que celui-ci peut être utilisé de quelque façon que ce soit dans le monde entier. La condamnation à laquelle vous vous exposeriez en cas de violation des droits d'auteur peut être sévère.

À propos du service Google Recherche de Livres

En favorisant la recherche et l'accès à un nombre croissant de livres disponibles dans de nombreuses langues, dont le français, Google souhaite contribuer à promouvoir la diversité culturelle grâce à Google Recherche de Livres. En effet, le Programme Google Recherche de Livres permet aux internautes de découvrir le patrimoine littéraire mondial, tout en aidant les auteurs et les éditeurs à élargir leur public. Vous pouvez effectuer des recherches en ligne dans le texte intégral de cet ouvrage à l'adresse `http://books.google.com`

3 3433 06273901 0

PAA
Annales

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE

TROISIÈME SÉRIE.

1845.

A LEIPZICK,
CHEZ MICHELSEN.

IMPRIMERIE DE BACHELIER,
rue du Jardinet, n° 12.

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE,

PAR

MM. GAY-LUSSAC, ARAGO, CHEVREUL, DUMAS,
PELOUZE, BOUSSINGAULT
ET REGNAULT.

Troisième Série.

TOME QUATORZIÈME.

PARIS,
FORTIN, MASSON ET Cie, LIBRAIRES,
SUCCESSEURS DE CROCHARD,
PLACE DE L'ÉCOLE DE MÉDECINE, N° 1.

IMPRIMERIE DE BACHELIER,
RUE DU JARDINET, N° 12.

1845.

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

TROISIÈME SÉRIE.

1845.

phure solide, il y a 5 équivalents d'hydrogène mis en liberté. Or, comme la condensation de l'hydrogène dans le phosphure gazeux est 1 $\frac{1}{2}$, il s'ensuit que le volume du gaz, loin de diminuer, doit augmenter, et une partie de l'hydrogène phosphoré gazeux doit être remplacée par un plus grand volume d'hydrogène libre, ce qui est tout à fait faux et contraire à l'expérience.

Un simple calcul fera bien apprécier ces résultats : supposons que 1 litre de gaz spontanément inflammable ne donne que 4 milligrammes de matière jaune, ce qui est bien au-dessous de la vérité, quand on se place dans des circonstances favorables; alors, nous trouvons que l'hydrogène libre, pour 250 centimètres cubes de phosphure spontanément inflammable, doit avoir augmenté de plus de 1 centimètre cube. Comme, en général, pour 250 centimètres on a de 30 à 40 centimètres d'hydrogène libre, avant le dépôt de la matière jaune, serait-il possible qu'il y eût 1 centimètre d'augmentation sans qu'on s'en aperçût, surtout quand les circonstances sont tout à fait identiques?

Il est aisé de voir combien la théorie de l'isomérie était défectueuse; avec elle, il était impossible d'expliquer tous ces faits et quelques autres que je passe sous silence, ou que j'exposerai plus tard; j'avoue que la détruire n'était pas résoudre la question, c'était seulement apprendre ce qu'on ne savait pas (1). Tous les phénomènes semblaient,

(1) Je sais bien qu'on objectera l'analyse du phosphure spontanément inflammable et du phosphure non spontanément inflammable, au moyen des chlorures et sulfures métalliques; mais M. Rose n'a-t-il pas été induit en erreur? En effet, si au lieu de prendre du gaz spontanément inflammable qui contient très-peu de phosphure spontanément inflammable, le célèbre chimiste eût pris le phosphure spontanément inflammable lui-même, l'expérience l'eût conduit au même résultat, c'est-à-dire qu'il eût conclu que le phosphure liquide avait la même composition que le phosphure gazeux. En effet, M. Rose faisait passer une quantité indéterminée, un grand excès de gaz phosphoré sur un poids déterminé de chlorure ou de sulfure métallique à la température d'une lampe à alcool; alors, le chlore ou le soufre se combinait avec l'hydrogène du phosphure pour faire de l'acide chlorhy-

au contraire, s'expliquer, en admettant que le gaz spontanément inflammable était absolument le même que celui qui ne l'était pas, à cela près qu'il contenait une très-petite quantité d'un gaz particulier, intermédiaire entre le phosphure solide et l'hydrogène phosphoré non spontanément inflammable.

Mais pourquoi ce gaz intermédiaire était-il là en si petite quantité? comment s'y trouvait-il? quand prenait-il naissance? pourquoi n'était-il pas en proportion définie, et semblait-il se séparer de toutes les lois générales de la chimie?

J'essayai d'approfondir ce mode d'envisager la question, et je m'efforçai de voir si ce n'était pas seulement en apparence, que les lois générales étaient changées; bientôt j'en acquis la presque certitude. L'expérience m'avait appris que 1 centième de gaz spontanément inflammable suffisait pour communiquer cette propriété à celui qui ne l'était pas. Examinant ensuite les résidus de la préparation des gaz

---

drique ou sulfhydrique qui était recueilli et pesé; en même temps le métal se combinait avec le phosphore, et l'on obtenait un certain poids de phosphure. Des deux produits, on concluait le poids de l'hydrogène et celui du phosphore, et l'on trouvait le rapport équivalent de 1 à 3.

Une seule circonstance avait été omise, c'était l'essentielle; le phosphure spontanément inflammable qui pouvait exister dans un gaz ne pouvait-il pas aussi, sous l'influence de la chaleur, se transformer en phosphore et en gaz hydrogène phosphoré non spontanément inflammable? Alors, l'hydrogène phosphoré réagissant seul sur le chlorure et le sulfure, tout le phosphore libre entraîné par le courant de gaz eût été perdu, en sorte qu'en réalité on devait retomber sur la composition du gaz non spontanément inflammable.

Il eût été théoriquement bien préférable d'opérer sur une quantité déterminée de gaz, avec un poids déterminé de chlorure ou de sulfure; j'ai tenté l'analyse de cette manière, mais je dois avouer que les limites d'erreur sont trop grandes pour rien conclure.

D'autres chimistes ont fait cette expérience avant moi; M. Le Verrier, entre autres, a trouvé plus de phosphore dans le gaz spontanément inflammable que dans l'autre; mais il n'a pas tenu compte des différences de condensation qui pourraient exister, surtout en admettant un mélange. Ne pouvait-il pas arriver qu'il y eût deux gaz isomères, mais différemment condensés?

spontanément et non spontanément inflammables, au moyen du phosphure de chaux et de l'eau pour le premier ; du phosphure de chaux et de l'acide chlorhydrique, pour le second, je retrouvai une grande quantité de phosphure solide.

Ce corps, si intimement lié à la cause de l'inflammabilité, ne se formait donc plus en quantités presque microscopiques ; il se produisait, au contraire, en abondance.

Il est aisé de concevoir quel intérêt devait avoir cette observation ; le fait devait être étudié avec soin ; il fallait rechercher toutes les circonstances qui se rattachaient à la formation, à la composition et à la décomposition du phosphure de chaux, avant d'entamer la question des hydrogènes phosphorés. C'est la marche que j'ai suivie ; c'est celle que j'exposerai dans ce travail qui se divisera en deux parties :

1°. Du phosphure de chaux ;

2°. Des hydrogènes phosphorés.

DU PHOSPHURE DE CALCIUM.

Préparation.

Le phosphure de chaux a été préparé comme de coutume, en faisant passer de la vapeur de phosphore sur de la chaux incandescente.

J'ai seulement employé un appareil qui permet d'en obtenir une grande quantité à la fois (Voyez *Pl. I, fig.* 1, 2, 2 *bis*). Il consiste en un creuset de terre de la capacité de 1 litre environ, percé au fond d'un trou de 1 à 2 centimètres de diamètre ; le creuset est placé sur une grille de fourneau portant aussi un trou à son milieu ; sous cette grille se trouve un petit ballon de $\frac{1}{4}$ de litre à peu près, dont le col passe à travers le trou central de la grille, pour venir s'engager au fond du creuset. Toutes les jointures sont bouchées, et toutes les pièces réunies par un lut composé d'un mélange de trois parties de terre à four finement tami-

sée, une partie de massicot, et de l'eau salée, de manière à avoir une pâte molle.

Quand le lut est sec, la grille est posée sur un fourneau, de manière que le ballon se trouve dans le foyer; sur la grille sont placés deux laboratoires qui forment le foyer destiné à chauffer le creuset.

L'appareil étant ainsi disposé, pour préparer le phosphure, je jette dans le creuset assez de phosphore bien sec pour remplir le ballon, je couvre le creuset; afin que le ballon ne reçoive pas de suite l'action du feu, je dispose un lit de charbon noir sur la grille, et quelques charbons rouges par-dessus : le phosphore s'échauffe doucement, fond, et coule dans le ballon; aussitôt le creuset est rempli de chaux, le feu activé, et la température portée au rouge dans le plus bref délai; alors seulement le charbon noir, mis sur la grille, s'est embrasé; la combustion commence à volatiliser le phosphore, et l'on peut sans danger précipiter l'opération en ajoutant quelques charbons rouges sous le ballon. Quand tout le phosphore est distillé, pour empêcher le contact de l'air avec le phosphure, on recouvre la partie supérieure du creuset avec des fragments de porcelaine et du sable chaud. Les fragments de porcelaine empêchent le sable de pénétrer dans le creuset, et de salir le phosphure. Alors on laisse refroidir l'appareil, puis on retire rapidement le produit, que l'on conserve dans des flacons bien secs et hermétiquement bouchés.

Une opération dure de trente à quarante minutes, et donne de 5 à 600 grammes de phosphure à parfaite saturation.

La chaux qui m'a paru préférable provenait de la calcination de bâtons de craie; cependant, quand j'ai eu besoin de phosphure parfaitement pur, j'ai calciné du carbonate de chaux obtenu par précipitation; je l'ai ensuite hydraté, converti en boulettes et calciné de nouveau.

Je crois que l'on peut avantageusement remplacer l'ap-

pareil précédent par un creuset (Voyez *Pl. I, fig. 2 bis*) dans lequel on placerait une petite grille en terre, à peu près au tiers ou au quart de sa capacité; puis on le mettrait dans un fourneau à double grille comme celui qui est décrit plus haut, de manière que la capacité inférieure du creuset soit au-dessous de la grille la plus élevée; ensuite on opérerait comme je viens de le dire.

Cet appareil, moins fragile que le précédent, pourrait servir à divers usages; on le trouve tout monté dans le commerce.

Propriétés du phosphure de chaux.

Dans cet état, le phosphure de chaux est un corps souvent assez dur pour faire feu au briquet; sa couleur est rouge cinabre; il paraît subir une demi-fusion. A la température ordinaire, il est inaltérable dans l'air, l'hydrogène, l'acide carbonique secs; à une température élevée, l'oxygène, le chlore, l'acide chlorhydrique le décomposent, mais jamais complétement à cause de sa cohésion; il s'altère promptement dans les gaz humides, il se délite, donne une poudre brune et du gaz hydrogène phosphoré. Cette poussière, jetée dans l'eau ou chauffée à 100 degrés, dégage de grandes quantités de gaz hydrogène phosphoré non spontanément inflammable mélangé d'hydrogène libre. Elle détone et s'enflamme quand on projette dessus une goutte d'acide nitrique très-concentré. L'approche d'une allumette embrasée y met le feu, et il reste un résidu blanc.

Le phosphure de chaux non délité, et réduit en poudre, présente les mêmes caractères; traité par l'acide sulfurique, il se transforme en phosphate, et il y a un vif dégagement d'acide sulfureux. L'acide nitrique bien concentré ne l'attaque pas; mais s'il est étendu, l'action est si vive, qu'elle est souvent accompagnée de lumière dans le sein même du liquide.

Enfin, les substances qui attaquent le phosphure de

chaux contiennent toutes de l'eau qui, en le désagrégeant, facilite l'action. Aussi y a-t-il toujours production d'hydrogène phosphoré qui se dégage, à moins que, comme l'acide sulfurique et nitrique, le réactif sec détruise le gaz à mesure qu'il se produit.

Composition du phosphure de chaux.

Avant de déterminer la nature des corps composés qui entrent dans le phosphure de chaux, j'ai recherché combien la chaux absorbait de phosphore. J'ai fait pour cela trois expériences différentes, qui mènent aux mêmes conclusions en se contrôlant.

Première expérience. — J'ai calculé l'augmentation de poids que prend la chaux quand on la sature de phosphore.

Pour apporter dans l'expérience autant de précision que possible, j'ai renfermé la chaux dans un petit creuset de porcelaine percé de trous comme une passoire, et placé au milieu de la chaux contenue dans un appareil prêt à préparer du phosphure de chaux. En répétant plusieurs fois l'opération avec des boulettes grosses comme des noisettes, puis avec de plus petites, puis avec des plaques minces qui offraient plus de surface que les boules, j'ai acquis la certitude que la chaux se saturait complétement avec une grande rapidité. C'est ainsi que j'ai trouvé, pour 100 de chaux, une augmentation de 57,4; ce qui donne, pour 100 de phosphure, 36,50 de phosphore, et 63,50 de chaux.

Deuxième expérience. — J'ai recherché l'augmentation de poids que prenait le phosphure de chaux quand on le transforme en phosphate.

L'expérience directe démontre que, dans la combinaison de la chaux avec le phosphore, il n'y a pas dégagement d'oxygène; il ne peut y avoir addition; par conséquent, la quantité d'oxygène nécessaire pour transformer le phosphure en phosphate sera égale à celle qui brûlerait tout le phosphore, s'il était libre, pour en faire de l'acide phosphorique.

L'acide azotique pur, au degré ordinaire de concentration, est très-propre pour cette opération, surtout en le maintenant à zéro, et ajoutant peu à peu le phosphure; pourvu qu'il y ait dix à douze fois autant d'acide que de phosphure, il n'y a jamais perte de phosphore.

On obtient ainsi, pour 100 de phosphure de chaux, 36,24 de phosphore, calculé sur une augmentation d'oxygène de 45,3.

Troisième expérience. — J'ai recherché combien le phosphate formé dans l'expérience précédente contenait de chaux, et j'ai suivi la méthode dont M. Berzelius avait lui-même fait usage pour analyser les divers phosphates de chaux. J'ai attaqué un poids quelconque de phosphure de chaux par l'acide nitrique; il s'est formé un phosphate dans lequel le phosphore était dans les mêmes proportions que dans le phosphure de chaux. Un certain poids de ce phosphate a été dissous dans l'acide chlorhydrique, puis la chaux a été précipitée par l'acide sulfurique étendu et alcoolisé; le sulfate, recueilli sur un filtre, a été lavé à l'eau et à l'alcool, calciné et pesé.

100 de phosphate ont donné 43,2 de chaux, représentés par 105,0 de sulfate. Ces nombres représentent assez bien ceux que donne le calcul pour le phosphate neutre.

On a pu remarquer qu'il y a une différence entre le phosphore de la première expérience et celui de la deuxième; ce qui est particulier, c'est que plus le nombre est grand d'un côté, plus il est petit de l'autre.

Des expériences directes me démontrèrent la cause de ce fait; le raisonnement, du reste, pouvait le faire présager: si l'on abandonne du phosphure de chaux à l'air avant de se déliter, il augmente rapidement de poids.

Or, dans la première expérience, on laisse le phosphure plus ou moins exposé à l'air; il peut même absorber un peu d'oxygène, qui, malgré toutes les précautions, arrive jusqu'à lui quand il est encore chaud, et l'accroissement de poids que prend la matière est compté comme du phos-

phore. Par la même raison, l'erreur doit être inverse dans la seconde expérience; il faudra donc, pour obtenir un nombre plus approché, tirer une moyenne entre les deux expériences pour le même phosphure.

Du reste, la troisième expérience est tout à fait indépendante de ces causes d'erreur, et vient corroborer les résultats donnés par les deux premières.

C'est ainsi qu'on a obtenu les résultats suivants, en opérant toujours sur le même phosphure (1) :

		Rapports.
Premier mode. Phosphore calculé par l'accroissement du poids de la chaux.....	36,50 P 63,50 CaO	5748
Deuxième mode. Phosphore calculé par la transformation du phosphure de calcium en phosphate de chaux.....	36,24 P 63,76 CaO	5684
Troisième mode. Dosage de la chaux et du phosphore en prenant un poids déterminé du phosphate précédent.....	24,70 P 43,20 CaO	5717
Nombre moyen des deux premiers modes.....	36,37 P 63,63 CaO	5716
Nombre fourni par le calcul en admettant 1 équivalent de phosphore et 2 de chaux.....	36,36 P 63,64 CaO	5713

Ces expériences ont été faites sur plusieurs phosphures, avec des boulettes ou des plaques plus ou moins grosses, exposées plus ou moins longtemps aux vapeurs du phosphore. Elles ont toutes donné des résultats très-approchés; il m'a donc été permis d'admettre que le phosphure de chaux est composé de 1 équivalent de phosphore et 2 de chaux:

$$P\,2CaO.$$

Cette formule n'est que l'expression brute de la somme des éléments qui entrent dans le phosphure de chaux. Il est certain, à priori, qu'ils sont autrement répartis.

De savants chimistes ont adopté que le phosphure de

(1) La table de rapports indique le degré de précision de chacun des modes d'expérimentation.

chaux était un composé de phosphate de chaux et de phosphure de calcium; ils ont repoussé toute combinaison oxygénée intermédiaire entre le phosphure et le phosphate, parce qu'elles sont décomposées à une température inférieure à celle où l'alcali se combine avec le phosphore (1). Ils ont admis que la chaux, en s'unissant au phosphore, se décomposait en partie; l'oxygène se portait sur le phosphore pour former de l'acide phosphorique, et, par suite, du phosphate de chaux; et le calcium, mis en liberté, se combinait avec une autre quantité de phosphore pour faire du phosphure de calcium.

Ce fait était devenu certain depuis un travail de M. Gay-Lussac sur la formation des phosphures et des sulfures alcalins; mais il y avait un point important sur lequel on n'avait pas assez insisté. La nature du phosphate, et surtout celle du phosphure n'avaient point été assez mises en évidence. Généralement, et par analogie, il avait été admis que le phosphate était neutre ou basique, et que le phosphure correspondait au gaz hydrogène phosphoré.

Cependant, pour éclaircir le mode de formation des hydrogènes phosphorés, il était essentiel de déterminer exactement la composition du phosphure de calcium; si on l'eût connue plus tôt, la question de l'inflammabilité ne serait pas restée si longtemps dans le doute.

Le procédé dont j'ai fait usage et que je vais décrire est tout entier fondé sur le mode d'action de l'acide chlorhydrique sur le phosphure de chaux.

En projetant du phosphure de chaux dans l'acide chlorhydrique, il se dégage du gaz hydrogène phosphoré complétement absorbable par les dissolutions métalliques de cuivre, d'argent, etc.; de plus, quand l'acide est en assez grande quantité, et suffisamment concentré, le gaz n'est

(1) D'ailleurs, ces sortes de combinaisons, étant solubles, se retrouveraient quand on traite le phosphure de chaux par l'eau et l'acide chlorhydrique, et le contraire arrive.

pas spontanément inflammable; dans tous les cas, il ne se produit jamais d'hypophosphite, on obtient seulement, dans le résidu, du phosphate de chaux, du chlorure de calcium, et du phosphure d'hydrogène solide tout à fait insoluble.

Quatrième expérience. — Dans de l'acide chlorhydrique concentré, on a fait bouillir quelques grammes de phosphure de chaux sitôt qu'il ne s'est plus dégagé d'hydrogène phosphoré gazeux; la liqueur a été filtrée et traitée par l'ammoniaque en excès : il s'est formé un abondant précipité de phosphate de chaux des os, qui a été recueilli, lavé, calciné et pesé.

On a obtenu, pour 100 de phosphure de chaux, 47,9 de phosphate des os.

Il est difficile, il est même impossible d'admettre que dans la décomposition du phosphure de chaux par l'acide chlorhydrique, il se forme de l'acide phosphorique; comment pourrait-il prendre naissance en présence du phosphure d'hydrogène solide, et sans qu'il se fît avant un acide du phosphore moins oxygéné; celui qu'on y retrouve s'est évidemment formé au moment de la combinaison de la chaux avec le phosphore.

En soustrayant le poids du phosphore contenu dans l'acide phosphorique, de celui que contient le phosphure de chaux, on a, d'une part, la quantité de phosphore à l'état de phosphate, et celle à l'état de phosphure.

D'après le mode de formation du phosphure de chaux, tout l'oxygène qui sert à constituer l'acide phosphorique provient de la chaux décomposée; il s'ensuit que, pour chaque équivalent d'oxygène qui entre dans l'acide phosphorique, il y a 1 équivalent de calcium combiné avec le phosphore, à l'état de phosphure de calcium, et la différence entre le poids total de la chaux du phosphure de chaux avec celui de l'oxygène qui constitue l'acide phosphorique, et du calcium qui entre dans le phosphure de

calcium, donne la chaux combinée à l'acide phosphorique. Or, l'expérience donne

Acide phosphorique.....	23,50

le calcul fournit alors

Chaux unie à l'acide phosphorique....	18,28
Phosphore combiné au calcium.....	25,91
Calcium combiné au phosphore.....	32,27

En comparant tous ces nombres aux équivalents, on trouve que le phosphure de chaux se compose de 2 équivalents de phosphate neutre et de 5 équivalents de phosphure de calcium, composé lui-même de 1 équivalent de phosphore et de 2 de calcium :

$$2\,(PO^5\,2CaO) + 5\,PCa^2.$$

Cinquième expérience. — Dans l'expérience précédente, on a négligé le phosphure d'hydrogène solide et le phosphure gazeux; il est essentiel cependant de savoir dans quel rapport ces deux corps se produisent.

On a donc pris quelques grammes de phosphure de chaux qu'on a traités par l'acide chlorhydrique; quand il ne s'est plus dégagé de gaz, on a ajouté de l'acide azotique qui a transformé l'hydrure de phosphore solide en acide phosphorique dont on a déterminé le poids par la méthode précédente; on l'a trouvé double de celui obtenu dans la quatrième expérience, ce qui indique que le phosphore du phosphure de calcium se divise en deux parties : 3 équivalents s'emparent de 9 équivalents d'hydrogène pour constituer du phosphure gazeux, et les deux autres s'unissent avec 1 équivalent d'ydrogène pour faire du phosphure solide, ce qui peut être représenté par la formule suivante :

$$\begin{aligned} 7\,P\,2CaO + 10\,ClH &= [2\,(PO^5\,2CaO) + 5\,PCa^2] + 10\,ClH \\ &= 2\,(PO^5\,2CaO) + 10\,ClCa + P^3H + 3PH^3. \end{aligned}$$

DES PHOSPHURES D'HYDROGÈNE.

En récapitulant tous les faits qui précèdent, il ne paraîtra pas extraordinaire et en dehors des lois générales, qu'il existe un phosphure intermédiaire entre le phosphure gazeux et le phosphure solide; il sera même permis de prévoir quel sera son état et ses propriétés principales. Il est à remarquer, en effet, que le phosphure solide, ajouté au phosphure gazeux qui se dégage quand on traite le phosphure de chaux par l'acide chlorhydrique, donnerait un corps intermédiaire de composition simple, dans lequel l'hydrogène remplacerait le calcium, dans le phosphure de calcium.

Une multitude de substances, comme les acides bromhydrique, chlorhydrique, le protochlorure de phosphore, l'acide arsénieux, le sulfate de chaux en poudre, décomposeraient ce corps par de simples effets de contact, de même qu'ils précipitent instantanément du phosphure solide quand on les met dans du gaz spontanément inflammable, et lui font perdre cette propriété.

En remarquant que l'eau hâte la précipitation de la matière jaune dans le gaz spontanément inflammable, mais que son action est bien moins vive que celle des corps dont nous venons de parler, on trouverait l'explication de l'inflammabilité du gaz qui a été préparé par l'eau et le phosphure de chaux; on s'expliquerait également comment le gaz préparé par l'acide chlorhydrique et le phosphure de chaux n'est pas spontanément inflammable. Quel est l'état probable de ce nouveau corps? S'il était gazeux, il paraît certain qu'il s'en produirait de grandes quantités, surtout au commencement de l'expérience, où il n'y a que de l'eau et du phosphure de chaux qui agissent lentement. Son abondance serait alors accusée par le dépôt d'une grande quantité de matière jaune. Il semblerait, s'il était solide, trop peu volatil à la tem-

pérature de l'expérience pour être dissous et entraîné par le gaz et lui communiquer des propriétés si singulières ; mais, liquide, il remplirait toutes les conditions, sa tension lui permettrait d'être entraîné par un courant de gaz; cependant il resterait, pour la plus grande partie, exposé à l'action décomposante de l'eau, de la chaux, du phosphure de chaux lui-même.

Si j'ajoute qu'en projetant peu à peu dans de l'acide chlorhydrique très-faible du phosphure de chaux, il se déposait quelquefois une matière poisseuse qui, par le contact de l'air, prenait feu tout à coup, et qui ne pouvait être que du phosphure d'hydrogène, l'admission d'un phosphure intermédiaire et liquide ne paraîtra plus dénuée de tout fondement; je devais tenter de le produire et déterminer les meilleures conditions de sa formation.

Il est évident que le choix d'un lieu obscur devait être favorable ; je devais ensuite rechercher le point où le gaz hydrogène phosphoré spontanément inflammable était doué de cette propriété au plus haut degré, afin d'en retirer le nouveau phosphure.

Pour cela, je préparai du gaz spontanément inflammable, en chauffant l'appareil producteur à divers degrés : 20 et 100, 40 et 80, 60 et 70, et me mettant d'ailleurs, pour chaque changement de température, dans des circonstances de production tout à fait identiques; puis je déterminai la quantité minimum de gaz qu'il fallait dans chaque cas pour rendre spontanément inflammable un même volume de gaz hydrogène libre. C'est ainsi que je trouvai qu'entre 60 et 70 degrés le gaz possédait cette propriété au plus haut point.

Je dois dire que dans une de ces expériences, ayant perdu de vue l'appareil pendant un instant, j'aperçus à mon retour un liquide incolore, déposé en petites gouttelettes sur la paroi intérieure du tube à dégagement. Ce liquide réfractait si vivement la lumière, qu'il attira mon

attention ; bientôt je le vis devenir jaune, puis opaque, et finir par faire place à du phosphure solide : c'était le phosphure d'hydrogène que je cherchais.

Propriétés du phosphure liquide.

Le phosphure d'hydrogène liquide est incolore et transparent, il ne se congèle pas à 20 degrés au-dessous de 0 degré. Il paraît se volatiliser en se décomposant à 30 ou 40 degrés au-dessus de 0 degré.

Son pouvoir réfringent est considérable ; il est tout à fait insoluble dans l'eau ; l'alcool et l'essence de térébenthine semblent le dissoudre, mais bientôt il s'y décompose.

Au contact de l'air, le phosphure liquide s'enflamme vivement et brûle avec une lumière blanche très-intense, en donnant lieu à des fumées épaisses. Il se transforme rapidement, sous l'influence de la lumière solaire, en gaz hydrogène phosphoré et en phosphure d'hydrogène solide.

1 gramme suffirait pour communiquer l'inflammabilité spontanée à plus de 500 grammes d'hydrogène phosphoré non spontanément inflammable ; ainsi, rendu spontanément inflammable, le gaz ressemble à celui qui l'est naturellement.

Mélangés avec du phosphure d'hydrogène liquide, tous les gaz combustibles deviennent spontanément inflammables.

C'est auprès de l'eau oxygénée, du bisulfure d'hydrogène et de nitrosulfate qu'il faut ranger le phosphure d'hydrogène liquide ; comme eux, il partage cette singulière propriété de se décomposer sous l'influence d'agents qui ne lui prennent rien et ne lui cèdent rien non plus. C'est ainsi que 1 centimètre cube de gaz chlorhydrique décomposerait instantanément une quantité indéfinie de phosphure d'hydrogène liquide.

Je ne sais si ce ne serait pas à cette propriété que le phosphure liquide devrait d'être spontanément inflammable ;

en effet, quand dans du gaz spontanément inflammable on fait passer une petite quantité d'air dilué dans beaucoup d'acide carbonique, il y a subitement précipité de matière jaune, le gaz devient non spontanément inflammable, et l'on retrouve la même quantité d'oxygène qu'on avait introduite dans la cloche.

L'expérience directe démontre que l'acide carbonique est tout à fait passif dans cette réaction; il ne sert que de réfrigérant. D'après ce fait, ne serait-il pas possible que le phosphure liquide, en paraissant à l'air, se décomposât en phosphure solide et phosphure gazeux, et que l'élévation de température produite par le phénomène ne déterminât la combustion ?

Les poudres activent beaucoup la décomposition du phosphure liquide, si bien que, sous l'influence de la radiation solaire, l'action n'est pas d'abord très-vive, le liquide jaunit en conservant sa transparence; mais, au moment où, saturé de phosphure solide, celui-ci commence à se déposer, la décomposition s'active; bientôt elle est complète.

Tous les chlorures volatils produisent le même phénomène, à cela près que quelques-uns absorbent le gaz hydrogène phosphoré. Beaucoup d'oxydes métalliques détruisent le phosphure liquide en s'emparant de ses éléments. En un mot, tous les corps qui ont une action sur le phosphure d'hydrogène gazeux spontanément inflammable en ont une semblable, mais bien plus vive sur le phosphure liquide.

Préparation du phosphure d'hydrogène liquide.

La préparation du phosphure d'hydrogène liquide est simple et ne présente aucun danger, pourvu que les précautions soient prises d'avance et que l'opérateur ait une main assez sûre.

On prend un flacon de 1 demi-litre environ, à trois tubu-

lures (Voyez *Pl. I, fig.* 3); à celle du milieu est ajusté un tube de 1 centimètre de diamètre et de 30 de longueur; il plonge de 4 à 5 centimètres. La deuxième porte un tube recourbé à deux angles droits, qui, plongeant dans un verre rempli d'eau, fait tube de sûreté. A la troisième est adapté un tube de $\frac{1}{2}$ centimètre de diamètre, qui fait d'abord l'office de condenseur, et plus tard celui de récipient; pour cela, on le contourne de manière à ce qu'il vienne plonger sur une longueur horizontale de 10 à 15 centimètres, dans un mélange réfrigérant (c'est là où le liquide viendra se condenser); puis à l'endroit où il sort du mélange, il est courbé en col-de-cygne et étranglé en deux points éloignés de 4 à 5 centimètres l'un de l'autre (c'est entre ces deux étranglements, qu'à la fin de l'opération, le liquide sera recueilli et conservé).

Ainsi monté, le flacon rempli aux trois quarts d'eau et placé dans un bain-marie à 60 ou 70 degrés, l'appareil est prêt à fonctionner. On bouche d'abord l'extrémité du tube dont nous avons parlé en dernier lieu, et l'on introduit par le tube droit quelques morceaux de phosphure de chaux; il se produit du gaz qui brûle et chasse l'air par le tube de sûreté: alors on débouche le tube contourné, le gaz prend son écoulement par cette partie de l'appareil, et successivement l'on jette dans le flacon de 30 à 40 grammes de phosphure de chaux; dès les premiers instants, l'on aperçoit des gouttes d'un liquide oléagineux qui se condense dans la partie du tube la plus rapprochée du flacon. Au bout de quinze à vingt minutes, on peut mettre fin à l'expérience si elle ne finit pas d'elle-même; car, en même temps qu'il se condense du phosphure liquide dans le tube, il se condense aussi de l'eau qui souvent vient l'obstruer; alors on effile la partie étranglée la plus rapprochée de l'extrémité ouverte du tube, puis on sépare ce dernier du flacon, et l'on tient bouchée avec le doigt l'ouverture qui devient libre. (Pour éviter de se brûler, on entoure l'index gauche d'une double enveloppe de caoutchouc; c'est le seul moment de l'opération où le préparateur puisse redouter un accident

qui, d'ailleurs, ne serait jamais bien grave ; il faut éviter toute autre fermeture, elle ne permettrait pas au gaz de se dégager, et il pourrait y avoir projection de liquide.) Le tube étant sorti du mélange réfrigérant, on l'échauffe doucement avec la main, de manière à fondre la glace qui s'y est formée ; on incline légèrement la main gauche vers le bas, puis on replonge le tube dans le mélange réfrigérant ; l'eau se congèle, et l'on fait couler le phosphure liquide jusque dans la partie du tube qui vient d'être effilée ; alors on effile le tube au second étranglement, et le phosphure liquide se trouve ainsi renfermé dans un tube fermé par les deux bouts. Une opération bien conduite donne jusqu'à 2 grammes de produit.

Analyse du phosphure liquide.

Les réactions violentes et la difficulté d'ouvrir les tubes qui contenaient le phosphure liquide m'ont toujours arrêté pour doser les éléments de ce corps par l'analyse immédiate; dans cet embarras, je me suis assuré que le gaz dégagé par le phosphure liquide était de l'hydrogène phosphoré pur, complétement absorbable, et la matière jaune, du phosphure solide. Alors j'ai brisé dans une cloche graduée pleine de mercure, une petite ampoule contenant un poids connu de phosphure liquide.

Au bout de huit jours, sous l'influence des rayons solaires, et élevant de temps à autre la température à 100 degrés, j'ai obtenu un gaz dont le volume n'augmentait pas, je l'ai mesuré et essayé: il était non spontanément inflammable et complétement absorbable.

Du volume j'ai passé au poids, et par la différence j'ai eu le poids du phosphure solide.

Cinq expériences se sont toutes accordées à 2 milligrammes près, et j'ai obtenu pour 100 parties de phosphure liquide 61,800 de phosphure gazeux et 38,200 de phosphure solide.

Comparés aux équivalents, ces nombres donnent assez

exactement 3 équivalents d'hydrogène phosphoré gazeux $3\,PH^3$ unis à 1 équivalent de phosphure d'hydrogène solide P^2H,

$$3\,PH^3 + P^2H = 5\,PH^3.$$

D'après la composition du phosphure de calcium et ses propres réactions, ne serait-il pas convenable de représenter le phosphure liquide par $5\,PH^3$ plutôt que par PH^3 (1)?

Formation.

Rien n'est plus facile d'expliquer la formation du phosphure d'hydrogène liquide. En effet, on met en contact de l'eau et du phosphure de chaux, c'est-à-dire un corps contenant équivalents égaux d'oxygène et d'hydrogène, avec un autre, dont la partie active, c'est-à-dire le phosphure de calcium, se compose de 5 équivalents de phosphore et 10 de calcium; 10 équivalents d'oxygène s'unissant à ces 10 équivalents de calcium, ceux-ci sont remplacés par 10 équivalents d'hydrogène, en sorte qu'on a :

$$2\,(PO^5\,2\,Ca\,O) + 5\,P\,Ca^5 + 10\,HO = 2\,(PO^5\,2\,Ca\,O) + 10\,Ca\,O + 5\,PH^3.$$

Mais bientôt une grande partie du phosphure liquide se décompose, il se dégage du gaz hydrogène phosphoré, saturé de phosphure liquide dont la tension est très-grande; un abaissement de température précipite ce corps : je suis tenté de croire qu'il en distille même une certaine quantité. Je ne sais si un fort abaissement de température empêcherait le gaz d'être spontanément inflammable; mais, en projetant de la poudre de phosphure de chaux dans un mélange de glace et de sel, il y a dégagement de gaz non spontanément inflammable.

---

(1) Il est à remarquer que PH^3 est l'amidogène du phosphore; la propriété de s'enflammer de lui-même au contact de l'air explique jusqu'à un certain point l'inflammabilité du cacodyle, surtout si l'on admet que ce corps a pour formule C^4H^4, $Ar\,H^3$.

Propriétés générales du phosphure d'hydrogène solide.

Le phosphure d'hydrogène solide est jaune serin quand il est pur et récemment préparé; la lumière le fait aisément passer au jaune orangé; il n'a point d'odeur. A 200 degrés il s'enflamme; il s'enflamme encore quand on vient à le frapper sur une enclume avec un marteau; à la température ordinaire, l'air sec est sans action sur lui : l'air humide l'altère à la longue. Quand on le chauffe en vase clos dans une atmosphère d'hydrogène, il distille en se décomposant et donne du phosphure d'hydrogène gazeux. Cette décomposition commence à une température moindre que la distillation du phosphore; le produit passe au rouge orangé; en élevant la température, il distille du phosphore, et la couleur devient d'un gris noirâtre; enfin, en continuant à chauffer, toute la matière disparaît.

S'il y avait de l'oxyde de phosphore dans le phosphure d'hydrogène solide, on s'en apercevrait; la partie du tube où s'est effectuée la distillation serait tachée de blanc par un résidu d'oxyde phosphorique, et le verre deviendrait opaque. La présence du chlore serait indiquée en dissolvant le phosphure dans l'acide nitrique, et traitant la liqueur par le nitrate d'argent.

Du reste, sans déterminer les causes des changements de couleur que la chaleur fait éprouver au phosphure d'hydrogène solide, j'ai vu qu'ils se reproduisaient dans tous les cas, quel que fût le mode de préparation de cette substance. Jusqu'à présent je n'ai trouvé que le phosphure liquide qui dissolvît le phosphure d'hydrogène solide.

Le chlore, le perchlorure de phosphore, l'acide sulfurique, l'acide azotique, les chlorures d'oxyde le décomposent instantanément. Il n'est point altéré par le protochlorure de phosphore, le bichlorure d'étain et le chlorure de titane.

La potasse caustique en solution dans l'alcool anhydre le

dissout en dégageant de l'hydrogène phosphoré, mélangé d'un peu d'hydrogène libre, et il reste une liqueur rouge qui se maintient quelque temps. Cependant, après quelques heures, elle se décolore et donne de l'hydrogène presque pur et un hypophosphite. La chaleur produit immédiatement le même résultat.

Cette liqueur rouge, traitée par l'eau, précipite en jaune sale ; par un acide, le précipité est jaune serin ; c'est de l'hydrate d'oxyde de phosphore, décrit par M. Le Verrier (*Annales de Chimie et de Physique*).

Sous l'influence du sulfate de cuivre, le phosphure solide donne un précipité noir de phosphure de cuivre mélangé de cuivre métallique.

Avec le chlorate de potasse, le phosphure solide détone violemment par le choc ou par une faible élévation de température ; il détone encore par le choc, mais plus faiblement, avec l'oxyde d'argent, l'oxyde de mercure précipité ; mais l'oxyde de mercure, préparé par la calcination du nitrate, ne produit pas le même phénomène.

En mêlant plusieurs centigrammes de phosphure solide à l'oxyde de cuivre, on a quelquefois, par la chaleur, des explosions épouvantables. Il ne faut donc jamais l'analyser par cette méthode sans avoir soin de mettre l'oxyde d'un côté, le phosphure d'un autre.

Quelques-unes de ces détonations sont, relativement aux quantités de matières employées, bien au-dessus de tout ce qu'on peut s'imaginer ; je ne puis donc trop recommander la prudence aux personnes qui tenteraient ces sortes d'expériences.

Composition du phosphore d'hydrogène solide.

Première expérience. — Un poids déterminé de phosphure solide a été traité par l'acide azotique, il s'est dissous et transformé en acide phosphorique ; la liqueur a été évaporée dans un creuset de platine taré, et contenant une

quantité connue d'oxyde de plomb bien pur; on a calciné et pesé.

Par l'augmentation de poids, on a eu l'acide phosphorique, et par suite le phosphore; l'hydrogène a été calciné par différence. C'est ainsi que, pour 100 de matière employée, on a eu :

Phosphore	98,58
Hydrogène.....	1,42

Deuxième expérience. — Cette expérience a eu pour objet de doser l'hydrogène du phosphure solide. Après plusieurs essais comparatifs, le dosage en volume a été celui que j'ai préféré. Je me suis servi d'un petit appareil qui pourrait être utile dans d'autres circonstances (Voyez *Pl. I, fig. 4*). Il se compose d'un flacon de demi-litre environ, et rempli de mercure; c'est dans ce flacon que doit se rendre le gaz, et son volume sera mesuré par le mercure déplacé.

Le flacon porte deux tubulures dans le haut et une dans le bas. Par l'une des tubulures du haut est ajusté un tube à angle droit de quelques millimètres de diamètre, qui communique avec l'appareil où doit s'opérer la décomposition du phosphure solide. La seconde tubulure porte un tube de 1 centimètre de diamètre, courbé à deux angles droits. Ce tube doit servir d'abord à l'écoulement de l'air de l'appareil, et, plus tard, en le faisant plonger dans une éprouvette remplie de mercure, il indiquera s'il y a équilibre entre la pression intérieure et l'atmosphère.

Enfin, par la tubulure du bas est ajusté un tube capillaire qui monte d'abord jusqu'au-dessus du flacon, et redescend ensuite parallèlement, à 2 centimètres de la paroi. La partie ascendante de ce tube est munie d'un robinet en fer.

En remplissant ce tube de mercure, et le faisant plonger dans une cloche qui en contient aussi, il fera siphon; de sorte qu'en ouvrant le robinet, et baissant ou soulevant la cloche, on fera varier à volonté la pression dans le flacon.

Si le niveau du mercure de la cloche est plus haut que celui du flacon, il y aura pression à l'intérieur ; dans le cas contraire, il y aura vide; à égalité de niveau, il y aura équilibre. Mais on conçoit toute la difficulté de comparer ces niveaux entre eux ; aussi faudra-t-il consulter le tube à deux angles droits, qui, placé au milieu du mercure, les indiquera avec la plus grande précision.

Quant à la partie de l'appareil où doit s'opérer la décomposition du phosphure solide, elle consiste en un tube en verre vert de 1 centimètre de diamètre, placé sur un fourneau et soutenu dans une petite rigole en tôle ; par l'une de ses extrémités, il communique avec le flacon ; à l'autre est adapté un petit tube qui amène de l'hydrogène sec et pur ; enfin, le phosphure solide, pesé d'avance, occupe le milieu du tube ; le reste est rempli par du cuivre en grenaille.

L'appareil ainsi disposé, on en chasse tout l'air avec de l'hydrogène ; ce gaz traverse d'abord le tube à analyse, puis entre dans le flacon et sort par le tube à deux angles droits. Quand tout l'air est chassé, on remplit l'éprouvette à pied de mercure, et on ferme à la lampe le petit tube qui amenait l'hydrogène ; puis on laisse revenir l'appareil à la température ordinaire ; ensuite on ouvre le robinet en fer, et l'on équilibre la pression. Alors on ferme le robinet et on retire la cloche, que l'on remplace par une autre, qui est graduée et vide ; on note la température et la pression, on rouvre le robinet, et l'on commence à chauffer le tube en verre vert, d'abord par les extrémités, et en se rapprochant toujours du centre. Il est tout à fait inutile de le porter au rouge ; le phosphure distille en se décomposant bien avant ; le phosphore est retenu par le cuivre, l'hydrogène se rend dans le flacon, et déplace du mercure qui s'écoule dans la cloche graduée. Quand tout le phosphure a disparu, on laisse refroidir l'appareil, et, aussitôt qu'il est revenu à la température ambiante, on le ramène à l'équilibre de pres-

sion, comme précédemment; puis on ferme le robinet, et on note le volume du mercure écoulé dans la cloche. Il est évident que, si la température et la pression barométrique n'ont pas changé, il représente exactement le volume de l'hydrogène contenu dans le phosphure solide.

J'ai fait plusieurs expériences; dans quelques-unes, j'ai employé plus de 3 grammes de phosphure solide; elles ont toujours concordé, et j'ai obtenu (1):

Hydrogène.....	1,591
Phosphore.....	98,409

Troisième expérience. — Quand on traite du phosphure d'hydrogène solide par du chlore en excès, il se fait du perchlorure de phosphore et de l'acide chlorhydrique. Si, au lieu de chlore gazeux, on emploie une dissolution chlorée, l'eau intervient, et le perchlorure de phosphore, formé d'abord, se transforme en acide phosphorique et en acide chlorhydrique; et, en dernier résultat, la dissolution de chlore perd 5 équivalents de ce métalloïde par équivalent de phosphore, et 1 par équivalent d'hydrogène; en sorte que, si la composition du phosphure solide est P^3H, elle devra abandonner 11 équivalents de chlore. C'est sur cette propriété qu'est fondée l'expérience suivante :

Un certain poids de bichromate de potasse a été traité par de l'acide chlorhydrique, il s'est dégagé du chlore, qui a été recueilli avec soin, dans une dissolution de sulfite d'ammoniaque et de chlorure de barium; sous l'influence

(1) Il est certain que cet appareil a contre lui les variations de pression et de température; je sais bien qu'il n'est pas mathématiquement exact, je n'ignore pas qu'on m'objectera qu'il reste toujours une quantité de gaz indéterminée et qui altérera les résultats si la température et la pression viennent à changer; mais, en employant des tubes de petit diamètre, remplaçant le tube de 1 centimètre de diamètre par un tube capillaire, au bout duquel est soudé un tube de 1 centimètre dont la plus grande partie reste dans le mercure, l'erreur deviendra insensible, surtout en ayant soin de remplir les tubes à analyser de cuivre grenaillé, et de ne pas déformer le tube en chauffant trop fort.

du chlore, l'acide sulfureux a été transformé en acide sulfurique; il s'est alors précipité du sulfate de baryte, qui a été recueilli, lavé, calciné et pesé.

La même opération a été reprise en ajoutant un poids déterminé de phosphure solide; le précipité de sulfate de baryte a été aussi grand que dans le premier cas; or, la différence représentait exactement 11 équivalents de chlore, ce qui a confirmé les premiers résultats.

La première expérience donne assez exactement le phosphore, mais toutes les erreurs portent sur l'hydrogène, déjà si léger; aussi ai-je essayé de le doser directement.

La deuxième expérience m'a donné de bons résultats, ils se sont toujours trouvés d'accord à moins de $\frac{1}{200}$. Les conditions favorables où j'ai opéré, m'ont permis de considérer comme nulles les variations de pression et de température.

Enfin, la troisième expérience a levé tous les doutes que l'on pouvait avoir conservés sur le phosphure solide; elle a servi de contrôle aux deux autres et a montré que ce corps ne contenait ni eau ni oxygène.

C'est à la suite de ces opérations que j'ai conclu que le phosphure d'hydrogène solide contient 2 équivalents de phosphore unis à 1 équivalent d'hydrogène P^2H.

Préparation.

Le phosphure d'hydrogène solide se prépare par plusieurs moyens. Le plus simple consiste à traiter à chaud du phosphure de chaux par l'acide chlorhydrique concentré, en se mettant à l'abri du contact de l'air. Quand il ne se dégage plus de gaz, on lave la matière insoluble qui est restée dans le matras, et on la dessèche dans le vide. On obtient encore du phosphure d'hydrogène solide en faisant passer du gaz spontanément inflammable dans de l'acide chlorhydrique concentré. Dans ce cas, il faut se mettre en garde contre l'obstruction du tube qui amène le gaz (Voir l'appareil *fig.* 5).

Du phosphure vert.

Il existe un phosphure d'hydrogène qui semble l'isomérique du phosphure jaune, c'est celui qu'on obtient en traitant, au bout de vingt-quatre heures, les résidus de la préparation du gaz spontanément inflammable. Il est d'un vert feuille et se décompose, comme le précédent, par l'action seule de la chaleur. De même que le phosphure jaune, une dissolution alcoolique de potasse le dissout complétement avec dégagement d'hydrogène phosphoré; la liqueur est rouge de sang. Une ébullition prolongée dans l'acide chlorhydrique n'en altère ni la teinte ni les propriétés.

Quoique approchées, les analyses du phosphure vert ne m'ont jamais donné les mêmes nombres que celles du phosphure jaune; je n'ai jamais obtenu autant d'hydrogène, et il y avait toujours un résidu blanc qui dénotait la présence de l'oxyde de phosphore.

La présence de cet oxyde n'aura rien d'étonnant si l'on songe que, dans la préparation du gaz spontanément inflammable, il se forme comme premier produit du phosphure liquide et de la chaux ; que bientôt le phosphure liquide se décompose en solide et en gazeux, et qu'alors le phosphure solide, au contact de l'eau et de la chaux, suivant, sans doute, la réaction que la potasse exerce sur lui, peut et doit se transformer en phosphure d'hydrogène gazeux et en oxyde de phosphore ; et l'action se poursuivant, l'oxyde de phosphore devient acide hypophosphoreux et donne de l'hydrogène libre.

C'est dans ces réactions que se trouve l'explication de toutes les phases qu'éprouve l'hydrogène phosphoré gazeux spontanément inflammable, dans sa préparation ; ainsi, l'on voit pourquoi l'inflammabilité est si grande au commencement de l'expérience, pourquoi elle va toujours en décroissant jusqu'à cesser tout à fait; tandis que la proportion

d'hydrogène libre s'accroissant toujours, ce gaz finit par devenir pur.

C'est ce qui nous explique pourquoi, à chaque moment de l'opération, le phosphure solide et la chaux sont toujours en proportion inverse de l'hydrogène libre et de l'hypophosphite.

Et quoique ces réactions ne soient pas et ne puissent pas être nettement tranchées, car l'une n'attend pas, pour commencer, la fin de celle qui la précède, il n'en résulte pas moins que, sous l'influence d'un alcali et d'un phosphure solide, il se produit du gaz hydrogène phosphoré; tandis qu'avec une oxydation du phosphore on n'a que de l'hydrogène libre, et il est bien acquis que l'acide hypophosphoreux ne doit sa formation qu'à la présence de la chaux libre, car il ne s'en forme plus aussitôt qu'on neutralise l'alcali par un acide énergique.

Du phosphure d'hydrogène gazeux.

Nous avons vu qu'il se produisait du phosphure d'hydrogène non spontanément inflammable, en traitant le phosphure de chaux par l'acide chlorhydrique fumant. Ce procédé est le meilleur pour s'en procurer de grandes quantités, mais il faut avoir soin de laver d'abord le gaz à l'acide chlorhydrique, puis à l'eau de potasse; alors il est parfaitement pur, non spontanément inflammable, et complétement absorbable par les dissolutions métalliques. Dans cette préparation, il faut avoir grand soin de chasser l'air de l'appareil par un courant d'acide carbonique; sans cela, il y aurait souvent des explosions très-dangereuses (Voyez *Pl. I, fig.* 6).

Je ne veux pas donner ici les propriétés du phosphure d'hydrogène gazeux, je n'appuierai uniquement que sur quelques expériences qui tendaient à faire croire que, sous l'influence de certains agents, ce gaz devenait spontanément inflammable.

A l'appui de l'hypothèse qui consiste à considérer comme isomères, et susceptibles de se transformer l'un dans l'autre, les gaz spontanément et non spontanément inflammables, M. H. Rose a signalé particulièrement la propriété qu'ils possèdent de s'unir à certains chlorures métalliques, et de former avec eux des combinaisons identiquement semblables, par exemple, de telle sorte que lorsqu'on vient à les décomposer par l'eau, celle-ci en sépare un gaz qui ne s'enflamme pas, tandis qu'avec l'ammoniaque liquide il s'enflamme, au contraire, constamment.

J'ai répété les expériences de M. Rose, et je crois en avoir trouvé l'explication, qui est fort simple. Le gaz hydrogène phosphoré pur, bien dépouillé de phosphure liquide, n'est pas inflammable à la température ordinaire; mais il suffit d'une faible élévation de température pour rendre sa combustion très-facile; à 100 degrés il s'enflamme déjà.

Toutes les fois donc que par quelque action chimique ce gaz sera porté à la température que nous venons d'indiquer, s'il a le contact de l'air, il s'embrasera. C'est précisément ce qui arrive quand on décompose par l'ammoniaque liquide, des combinaisons d'hydrogène phosphoré avec les chlorures de titane et d'étain. Le mélange s'échauffe, et le gaz devient par cela seul inflammable; ce qui le prouve, c'est que si on le refroidit pendant un instant seulement, en opérant la décomposition sur le mercure et versant ensuite le gaz dans l'atmosphère, il cesse d'être spontanément inflammable.

Le gaz séparé par l'eau des combinaisons précédentes ne s'enflamme pas à l'air, suivant M. Rose. Cela est exact, pourvu qu'on opère de telle sorte que le gaz, au moment où il se dégage, ne puisse atteindre la température qui détermine sa combustion. On remplit cette condition en laissant tomber le composé dans une quantité d'eau relativement très-considérable; mais si l'on se place dans des

circonstances contraires, si l'on met beaucoup de chlorure hydrophosphoré dans peu d'eau, le mélange s'échauffe, et le gaz qui s'en dégage brûle alors avec activité. On le voit clairement, ce sont là des effets de température.

C'est encore par un effet de température que le gaz non spontanément inflammable s'enflamme quand, à l'air, il se trouve en contact avec les chlorures d'étain, d'antimoine, de titane, les acides sulfurique, nitrique, même le deutoxyde d'azote, et, en général, avec tous les corps qui ont sur lui une action énergique.

Conclusions.

De ce travail je conclus :

1°. Que le phosphure de chaux est un corps dans lequel le phosphore est à la chaux dans les proportions du phosphate neutre :

$$P\,2\,Ca\,O;$$

2°. Que dans le phosphure de chaux, le phosphore se divise en deux parties : l'une qui, se combinant avec une partie de l'oxygène de la chaux, constitue de l'acide phosphorique, et, par suite, du phosphate de chaux, tandis que l'autre s'unit avec le calcium devenu libre ;

3°. Que dans le phosphure de chaux, le phosphate est neutre, et le phosphure résulte de l'union de 5 équivalents de phosphore avec 10 de calcium :

$$2\,(PO^5\,2\,Ca\,O) + 5\,P\,Ca^5;$$

4°. Que dans son traitement par l'eau, les 10 équivalents du phosphure de calcium s'unissent à 10 équivalents d'oxygène pour faire de la chaux, et sont remplacés par 10 équivalents d'hydrogène, pour faire un nouveau phosphure d'hydrogène :

$$2\,(PO^5\,2\,Ca\,O) + 5\,P\,Ca^5 + 10\,HO = 2\,(PO^5\,2\,Ca\,O) + 10\,Ca\,O + 5\,PH^3;$$

5°. Que le nouveau phosphure d'hydrogène, qui est li-

quide, est un corps très-inflammable, qui doit être rangé auprès de l'eau oxygénée, du bisulfure d'hydrogène, des nitrosulfates ;

6°. Que le phosphure liquide se dédouble en phosphure solide et en phosphure gazeux ;

7°. Que le phosphure solide n'est pas une combinaison d'équivalents égaux de phosphore et d'hydrogène, mais bien de 2 de phosphore contre 1 d'hydrogène ;

8°. Que la formule de la décomposition spontanée du phosphure liquide est

$$5PH^3 = P^5H + 3PH^3;$$

9°. Qu'à cause de ce mode de décomposition, qui est toujours celui du phosphure liquide, il vaut mieux lui attribuer la formule

$$5PH^3 \text{ plutôt que } PH^3;$$

10°. Que c'est à une très-petite quantité de vapeur de phosphure liquide que le gaz hydrogène phosphoré spontanément inflammable doit cette propriété ;

11°. Que cette propriété de rendre un gaz spontanément inflammable, par la présence d'une très-petite quantité de phosphure liquide, est générale, et s'applique à tous les gaz combustibles ;

12°. Que dans toutes les autres circonstances où le gaz hydrogène phosphoré semble spontanément inflammable, il ne le doit qu'à une élévation momentanée de température, produite au contact de l'air, par une action chimique ;

13°. Que dans la préparation du gaz spontanément inflammable par l'eau et le phosphure de chaux, il se produit simultanément du phosphure liquide et de la chaux ;

14°. Que le liquide produit par la réaction précédente se divise en deux parties : l'une qui se décompose spontanément et donne du phosphure solide et du phosphure gazeux ; l'autre, qui se laisse entraîner par le phosphure gazeux et lui communique la propriété de brûler spontanément ;

15°. Que le phosphure solide, en présence d'un alcali libre et de l'eau, se transforme en phosphure gazeux et en oxyde de phosphore;

16°. Que, sous les mêmes influences, l'oxyde de phosphore passe à l'état d'acide hypophosphoreux et d'hydrogène libre;

17°. Que c'est à toute cette suite de réactions qu'il faut attribuer la différence de composition du gaz spontanément inflammable, qui se dégage dans la même préparation;

18°. Que dans le cas, au contraire, où l'alcali est neutralisé par un acide énergique au moment de sa formation, il n'y a que du gaz non spontanément inflammable bien pur et sans mélange d'hydrogène libre, une quantité toujours proportionnelle de phosphure solide, et point d'hypophosphite.

En terminant ce travail, qu'il me soit permis de témoigner toute ma reconnaissance à mon père et à M. Pelouze, mes maîtres; c'est à leurs conseils toujours sûrs, et à leur critique éclairée, que je suis arrivé à des résultats qui intéresseront peut-être quelques chimistes.

EXPLICATION DE LA *Pl. I.*

Appareil pour la fabrication du phosphure de chaux.

Fig. 1.— A, fourneau ordinaire dont le foyer sert à chauffer le ballon. — B et C, laboratoires. B est percé de trous pour donner de l'air au foyer du creuset. — D, grille placée au-dessus du foyer de A (avec les deux laboratoires B et C elle forme le foyer destiné à chauffer le creuset).— F, creuset contenant la chaux. — G, ballon contenant le phosphore.

Fig. 2. — Détails du ballon, de la grille et du creuset. Ces trois pièces sont rapprochées et lutées avec un mélange de trois parties de terre à four et une partie de massicot délayés dans de l'eau salée.

Fig. 2 *bis.* — Détails du même appareil dans lequel le ballon est remplacé par la capacité inférieure du creuset. — A, creuset de terre avec un petit rebord au tiers de sa capacité. — B, grille en terre s'appuyant sur le rebord intérieur du creuset, et le divisant en deux parties a, a'. — a, capacité où l'on met le phosphore. — a', capacité où l'on place la chaux. — C, grille en fer, percée à son milieu d'un large trou dans lequel entre le creuset, de manière à rester suspendu à la hauteur du rebord intérieur, en

sorte que le foyer inférieur sert à chauffer la partie inférieure du creuset, pour volatiliser le phosphore, et le foyer supérieur sert à chauffer la chaux.

Préparation du phosphure liquide.

Fig. 3. — A, flacon rempli d'eau aux trois quarts, dans lequel on introduit du phosphure de chaux par petites portions. — B, tube large servant à l'introduction du phosphure de chaux. — C, bain-marie chauffé de 60 à 70 degrés. — E, tube à condenser le phosphure liquide. — e, partie où il se condense. — e', partie où il doit être recueilli quand l'expérience est terminée. — e'', e''', étranglements du tube. — e''', étranglement du tube qui doit être fermé le premier à la fin de l'opération. — e^{IV}, partie ouverte du tube E pour laisser dégager le gaz. — D, tube servant au dégagement des premières bulles de gaz afin d'éviter le dépôt de matière jaune dans le tube condenseur E, et faisant plus tard tube de sûreté si le tube E vient à se boucher, ou bien quand on l'a effilé en e'''. — G, vase ovale contenant le mélange réfrigérant.

Appareil à doser l'hydrogène du phosphure d'hydrogène solide.

Fig. 4. — A, tube contenant le phosphure solide placé entre deux colonnes de cuivre grenaillé. — a, petit tube par lequel on fait arriver du gaz hydrogène pour chasser l'air de l'appareil; ce tube est ensuite étiré quand tout l'air a été chassé. — B, flacon contenant du mercure dont une partie est chassée par le gaz quand on décompose le phosphure solide. — C, tube capillaire pour l'écoulement du mercure. — c, robinet en fer. — D, éprouvette graduée, destinée à recueillir le mercure écoulé et à en apprécier le volume; on peut la monter et la baisser pour équilibrer la pression de l'intérieur du flacon avec l'atmosphère. — T, thermomètre. — E, tube destiné à l'écoulement de l'air au commencement de l'opération, puis à indiquer si l'équilibre est établi entre la pression du gaz du flacon et l'atmosphère. — e, tube soudé au tube E pour éviter la capillarité du mercure. — F, éprouvette pleine de mercure.

Appareil pour préparer le phosphure solide, au moyen du gaz spontanément inflammable et de l'acide chlorhydrique liquide.

Fig. 5. — A, appareil pour la production du gaz. — B, gros tube de 3 centimètres de diamètre contenant C, petite éprouvette remplie au quart de mercure, dans laquelle vient plonger D, tube de quelques millimètres de diamètre qui amène le gaz au fond de l'éprouvette C. — F, flacon aux trois quarts rempli d'acide chlorhydrique concentré. — E, tube d'écoulement du gaz après qu'il a laissé déposer la matière jaune.

Appareil pour préparer le gaz non spontanément inflammable.

Fig. 6. — A, flacon aux deux tiers plein d'acide chlorhydrique concentré. — B, tube pour l'introduction du phosphure de chaux. — C, cloche et cuve à eau pour recueillir le gaz qui arrive par le tube D. — E, appareil pour préparer de l'acide carbonique que l'on fait arriver par le tube B au commencement de l'opération, pour chasser l'air du flacon A.

NOTICES MINÉRALOGIQUES ;

PAR M. MARIGNAC.

Gismondine et phillipsite.

On ne possède encore que des données fort incertaines sur les minéraux du Vésuve, désignés sous les noms divers de *gismondine*, de *phillipsite*, de *zéagonite*, d'*abrazite*. Dans plusieurs Traités de minéralogie, ces minéraux sont réunis en un appendice à l'harmotome, et confondus avec l'harmotome à base de chaux. Toutefois cette réunion n'est due qu'à la ressemblance des caractères extérieurs, car aucune analyse chimique ne l'autorise.

En examinant avec soin tous les échantillons de ces minéraux que j'ai pu me procurer, j'ai trouvé qu'ils se divisaient en deux espèces bien distinctes par leurs caractères extérieurs.

Les uns se présentent sous la forme de cristaux octaédriques, le plus souvent isolés et distincts, quelquefois cependant groupés, mais n'affectant pas ordinairement une structure mamelonnée ; je conserverai à ces cristaux le nom de *gismondine*.

Les autres se présentent le plus souvent en mamelons tout hérissés de pointements à quatre faces, d'où sortent quelquefois des cristaux prismatiques transparents, ayant la forme de prismes carrés terminés par quatre faces placées sur les angles de la base. D'autres échantillons ne présentent, en aucune façon, la structure mamelonnée ; ils n'offrent que des prismes tels que je viens de les signaler, mais non transparents, caractérisés par une couleur blanche laiteuse. C'est cette variété qui a reçu plus particulièrement le nom de *phillipsite*, nom que j'appliquerai également au minéral mamelonné, qui, par ses caractères exté-

rieurs et sa composition, appartient évidemment à la même espèce.

Ces deux espèces, distinctes par leurs caractères extérieurs, peuvent également se reconnaître par leur manière de se comporter au chalumeau. La gismondine blanchit, foisonne excessivement, et fond en un verre blanc laiteux; la phillipsite blanchit, s'exfolie presque sans foisonner, et fond en un verre limpide.

Enfin, ces deux espèces diffèrent encore par leurs formes cristallines, comme on le verra dans leur description; toutefois ce caractère seul n'eût pas permis de les distinguer complétement, à cause de l'incertitude des mesures angulaires.

Je passe maintenant à la description et à l'analyse de chacune de ces espèces.

Phillipsite.

Les cristaux de cette substance sont des prismes rectangulaires, terminés par un pointement à quatre faces placées sur les angles de la base. Mais il est facile de voir que ces cristaux ne sont point simples; très-souvent on aperçoit vers les arêtes verticales du prisme un angle rentrant, une gouttière longitudinale qui indique le croisement de deux prismes rectangulaires associés sur un axe vertical commun; en outre, les faces du pointement offrent toujours, lorsqu'on les examine à la loupe, deux systèmes de stries dirigés obliquement l'un sur l'autre. Si l'on suppose chaque face du pointement divisée en deux moitiés triangulaires par une diagonale partant du sommet du cristal et aboutissant à l'arête verticale du prisme, chacune de ces moitiés est striée de lignes parallèles à son intersection avec la face adjacente du prisme. Il résulte évidemment de là que ces prismes proviennent de deux cristaux prismatiques réunis à angle droit suivant l'axe vertical, groupement identique avec celui que présentent habituellement les cristaux

d'harmotome : seulement ici, les prismes étant presque exactement carrés, le groupement ne se manifeste le plus souvent que par ces deux systèmes de stries.

Il m'a été impossible de reconnaître si les deux moitiés de chaque face de pointement étaient exactement dans un même plan, ou si elles faisaient entre elles un angle saillant ou rentrant.

Lorsqu'on cherche à mesurer les angles de ces cristaux au goniomètre à réflexion, on voit que chaque face produit en général plusieurs images, en sorte qu'il est impossible d'en tirer des mesures exactes. Toutefois, voici les angles que j'ai retrouvés le plus fréquemment :

Inclinaison par-dessus le sommet de deux faces opposées du pointement : 91° 12′ à 91° 30′ ; c'est l'angle qui subit le moins de variations.

Inclinaison de deux faces adjacentes du pointement : 120° 4′ et 121° 20′ environ.

Si l'on pouvait attacher plus de confiance à ces mesures, il en résulterait que le pointement appartiendrait à un octaèdre rhomboïdal (1).

Souvent les cristaux de phillipsite sont en outre groupés, tantôt par quatre, suivant deux axes rectangulaires, tantôt par six, suivant trois axes rectangulaires.

Il est à remarquer que les stries des faces du pointement se retrouvent non-seulement sur les cristaux prismatiques transparents ou opaques, mais aussi sur toutes les facettes

---

(1) Ces cristaux sont généralement décrits comme des prismes carrés. Phillips indique, pour les angles correspondants à ceux que j'ai mesurés, 94°20′ et 122°58′ ; Mohs, d'après Brooke, 94°58′ et 122°54′ ; de Kobell, 90 degrés et 120 ou 121 degrés. Il est donc impossible de rien conclure tant qu'on n'aura pas de cristaux plus réguliers. M. Lévy, qui le premier avait distingué la phillipsite, donne pour les angles obtus et aigus de l'octaèdre du sommet : 123°30′ et 117°30′, en sorte qu'on peut prendre comme forme primitive un prisme rectangulaire droit, ou un prisme rhomboïdal droit, de 95°15′ ; mais l'incertitude des mesures ne permet pas de déterminer les dimensions de ces prismes.

dont sont hérissés les échantillons mamelonnés. Les stries offrent donc un moyen facile de distinguer cette espèce de la suivante.

La densité de la phillipsite a été trouvée de 2,213.

Ce minéral s'attaque avec la plus grande facilité par les acides; même, sans être pulvérisé, il se dissout peu à peu à froid, sans laisser aucun résidu dans l'acide chlorhydrique étendu d'une grande quantité d'eau. La liqueur se prend par l'évaporation en une gelée incolore et transparente.

Toutes les analyses ont été faites sur des échantillons différents; la matière pulvérisée était desséchée dans le vide, puis on en pesait deux portions : l'une pour déterminer l'eau par la calcination; l'autre pour la dissoudre dans l'acide chlorhydrique et l'analyser.

J'ai obtenu les résultats suivants :

	I.	II.	Oxygène.	
Silice.....	42,87	43,64	22,67	12
Alumine.....	25,00	24,39	11,39	6
Chaux.....	7,97	6,92	1,98	2
Potasse.....	9,20	10,35	1,75	
Eau.....	15,44	15,05	13,38	7
	100,48	100,35		

Ces nombres conduisent à la formule

$$\dot{K}\ddot{S}i + \dot{C}a\ddot{S}i + 2\ddot{A}l\ddot{S}i + 7\dot{H}$$

qui exigerait :

Silice.....	43,41
Alumine.....	24,14
Chaux.....	6,58
Potasse.....	11,07
Eau.....	14,80
	100,00

L'accord serait plus grand encore si l'on considérait la potasse et la chaux comme pouvant se remplacer en écrivant la formule ainsi :

$$2(\dot{K}\,\dot{C}a)\ddot{S}i + 2\ddot{A}l\ddot{S}i + 7\dot{H}.$$

Je n'ai pu consacrer à l'analyse qu'une petite quantité de

cristaux opaques appartenant à la variété qui, seule, portait autrefois le nom de *phillipsite;* mais les résultats suffisent néanmoins pour bien établir son identité avec la variété transparente. J'ai obtenu, en effet, en dosant l'eau par calcination, et attaquant le résidu par le carbonate de soude:

Silice.....	43,95
Alumine.....	24,34
Chaux....	5,31
Potasse par différence.	11,09
Eau.....	15,31
	100,00

La composition de la phillipsite se rapproche beaucoup de celle de la mésotype; elle en diffère cependant par la proportion d'eau et par la nature de l'alcali.

M. de Kobell avait publié, depuis longtemps, une analyse de la gismondine (1). Sa description se rapporte évidemment à l'espèce dont je m'occupe ici. Il a été conduit à une formule très-différente de celle que j'ai adoptée; cependant les résultats de son analyse ne s'éloignent pas beaucoup des miens; les voici:

Silice.....	42,72
Alumine.....	25,77
Chaux	7,60
Potasse.... ...	6,28
Eau..... .	17,66
	100,03

Il n'y a de différence notable que dans les proportions de potasse et d'eau. Ne pourrait-on point supposer peut-être que la matière qu'il a analysée se trouvait mélangée de quelques cristaux appartenant à l'espèce suivante? En tout cas, je crois pouvoir répondre de l'exactitude de la proportion d'eau; car, outre les dosages que j'ai rapportés, j'ai soumis plusieurs autres échantillons à la calcination pour constater leur identité avec la phillipsite, et j'ai toujours trouvé une perte variant entre 15 et 15,5 pour 100.

(1) *Journal für praktische Chemie,* tome XVIII.

Gismondine.

Les cristaux de ce minéral paraissent être des octaèdres à base carrée. Au premier abord ils paraissent très-nets; mais, lorsqu'on cherche à les mesurer, on trouve que leurs faces donnent presque toujours plusieurs réflexions, en sorte que les mesures sont fort incertaines. Après avoir examiné un grand nombre de cristaux, j'adopte, comme se rapprochant le plus de la moyenne des résultats, les angles suivants : sur les arêtes de la base, 92°30′; sur les arêtes culminantes, 118°30′. Il m'est impossible d'assurer si l'octaèdre est bien exactemeut carré. En effet, les mesures varient excessivement; pour l'angle à la base, on trouve de 93°30′ à 89 degrés, et pour l'angle sur les arêtes culminantes, de 117 à 122 degrés (1).

Les faces des cristaux de gismondine n'offrent jamais les stries caractéristiques de la phillipsite.

La forme mamelonnée n'est pas fréquente pour ce minéral; cependant elle se rencontre quelquefois, et alors on pourrait facilement le confondre avec l'espèce précédente : néanmoins avec quelque habitude on parvient à le reconnaître. Les mamelons de gismondine sont moins éclatants, moins diaphanes; ils n'affectent pas, intérieurement, une structure rayonnée comme ceux de phillipsite, et surtout ils sont dépourvus de stries sur les facettes des pointements.

La densité de la gismondine est de 2,265.

Elle se comporte avec les acides comme la phillipsite.

Une expérience très-simple prouve évidemment que ces deux espèces diffèrent complétement par leur constitution chimique. Les cristaux de gismondine perdent une portion

(1) Ces deux angles étant très-rapprochés de ceux du sommet de la phillipsite, M Brooke avait cherché à prouver que les octaèdres de gismondine n'étaient qu'une mâcle de deux cristaux de phillipsite croisés à angle droit et très-comprimés; mais on voit que si ces deux espèces ont des formes de même genre et d'incidences très-voisines, tous leurs autres caractères nécessitent leur séparation.

de leur eau et deviennent opaques quand on les expose à une chaleur très-modérée, bien inférieure à 100 degrés, tandis que la phillipsite n'éprouve alors aucune altération.

Réduite en poudre, la gismondine perd déjà une partie de son eau à la température ordinaire dans le vide. J'ai trouvé dans ce cas une perte de 5,47 pour 100, après quoi, par calcination, il y a eu une nouvelle perte de 15,49 pour 100; ainsi la quantité d'eau totale était de 20,96 pour 100.

J'ai fait deux analyses complètes : l'une sur des cristaux broyés rapidement; l'autre sur la substance pulvérisée et desséchée dans le vide. J'ai obtenu les résultats suivants :

	Gismondine primitive.			Séchée dans le vide.		
		Oxygène.			Oxygène.	
Silice.....	35,88	18,64	9	38,35	19,95	9
Alumine.....	27,23	12,71	6	29,01	13,53	6
Chaux.....	13,12	3,75	2	13,95	3,98	2
Potasse.....	2,85	0,48		2,79	0,47	
Eau.....	21,10	18,76	9	16,29	14,48	$6\frac{1}{2}$
	100,18			100,3)		

La formule de la gismondine cristallisée est donc

$$(\dot{C}a\dot{K})^2\ddot{S}i + 2\ddot{A}l\ddot{S}i + 9\dot{H}.$$

Par la dessiccation dans le vide, elle perd une proportion d'eau comprise entre 2 et 3 équivalents; il est probable que si la substance avait été réduite en poudre très-fine, la perte eût été exactement de 3 équivalents.

Greenovite.

Dans une excursion que nous avons faite à la mine de Saint-Marcel, M. Descloizeaux et moi, nous avons trouvé une assez grande quantité de ce minéral pour pouvoir étudier d'une manière complète ses caractères cristallographiques et chimiques. Il nous a paru que les formes de ce minéral pouvaient se rapporter à celles du sphène; mais je ne m'arrêterai point sur ce sujet, qui sera traité, je l'espère,

d'une manière complète, par MM. Dufrénoy et Descloizeaux.

Je m'abstiendrai également de décrire les caractères extérieurs et les réactions, au chalumeau, de ce minéral; cette description serait superflue après celle qui se trouve dans le premier Mémoire de M. Dufrénoy et dans la Notice récente de M. Delesse. Je dirai seulement que j'ai trouvé, pour la densité de la greenovite, 3,479, nombre presque identique avec celui qu'a trouvé M. Delesse. Je passe donc immédiatement à l'analyse chimique.

Après avoir reconnu, par des essais préliminaires, que ce minéral se compose essentiellement de silice, d'acide titanique et de chaux, avec des traces de fer et de manganèse, je me suis décidé à l'attaquer par l'acide fluorhydrique pour éviter la séparation, toujours assez difficile, de la silice et de l'acide titanique. La matière évaporée à sec avec de l'acide sulfurique se dissolvait ensuite dans l'eau sans résidu. On précipitait ensuite par l'hydrosulfate d'ammoniaque le titane, le fer et le manganèse; mais le précipité entraînait avec lui, comme je l'ai reconnu, une proportion notable de chaux. En faisant digérer ce précipité avec de l'acide sulfureux, d'après la méthode de M. Berthier, et chassant l'excès d'acide par la chaleur, le fer, le manganèse et la chaux étaient dissous, et il restait de l'acide titanique très-blanc et ne donnant au chalumeau aucune réaction de fer ni de manganèse. La chaux et les oxydes de fer et de manganèse étaient ensuite recherchés par les méthodes ordinaires.

La troisième analyse a été faite en attaquant la greenovite par le bisulfate de potasse. J'ai trouvé, par ce procédé, un excès de silice considérable. M. H. Rose, dans son intéressant Mémoire sur les sphènes, a montré qu'on obtient constamment ce résultat quand on attaque des minéraux silicatés par le bisulfate de potasse, et qu'il provient d'une combinaison insoluble qui se produit entre la silice et le

sulfate de potasse :

Acide silicique	32,66	32,26	35,72
Acide titanique	38,44	38,57	39,63
Chaux	27,21	27,65	27,44
Oxyde de fer	0,74	0,76	1,76
Oxyde de manganèse	0,95	0,76	
	100,00	100,00	104,55

Ces résultats s'accordent avec ceux que M. H. Rose a obtenus par l'analyse de plusieurs variétés de sphène, et conduisent à la formule

$$\ddot{T}i^3\ddot{S}i + \dot{C}a^3\ddot{S}i$$

qui exigerait :

Silice	37,08
Acide titanique	40,66
Chaux	28,26
	100,00

La greenovite est donc un sphène manganésifère.

Disthène et staurotide du Saint-Gothard.

Les analyses que j'ai faites de ces minéraux datent de plus d'une année. Depuis cette époque, les analyses de M. Rosalis (1) pour le disthène, et de M. Jacobson (2) pour la staurotide, ont fixé définitivement la composition jusqu'alors un peu incertaine de ces deux espèces. Toutefois je pense qu'il n'est pas inutile de faire connaître les résultats auxquels je suis parvenu, et qui confirment entièrement ceux qu'ont obtenus ces deux chimistes. Les cristaux que j'ai soumis à l'analyse étaient d'une grande pureté.

Disthène. — Cristaux limpides faiblement bleuâtres, d'une densité de 3,60.

		Composition calculée.
Silice	36,60	37,48
Alumine	62,66	62,52
Oxyde ferrique	0,84	"
	100,10	100,00

(1) *Annalen Poggendorff*, page 58.

(2) *Annalen Poggendorff*, page 62.

La composition est calculée d'après la formule

$$\ddot{A}l^3\ddot{S}i^2.$$

Staurotide. — Les cristaux de cette substance, d'un brun rougeâtre et transparents, deviennent, par calcination, noirs et opaques; en même temps ils perdent 1,35 pour 100 de leur poids. L'analyse a été faite sur la matière calcinée.

		Composition calculée.
Silice.....	28,47	29,25
Alumine.....	53,34	54,23
Oxyde ferrique.....	17,41	16,52
Oxyde manganique....	0,31	"
Magnésie.....	0,72	"
	100,25	100,00

La composition a été calculée d'après la formule

$$\ddot{F}e^3\ddot{S}i + 5\ddot{A}l^2\ddot{S}i.$$

Il est probable que l'alumine et l'oxyde ferrique se remplacent comme bases isomorphes en proportions variables; c'est ce qui paraît résulter des diverses analyses connues de staurotide.

Chrichtonite.

Ce minéral rare n'a été trouvé, jusqu'à présent, que dans les environs de Saint-Christophe, dans la vallée du Bourg-d'Oysans, en Dauphiné. Tous les cristaux que j'ai trouvés avaient la forme de tables hexagonales, surmontées par des rhomboèdres excessivement obtus, mais dont les faces, taillées en gradins, ne permettaient pas de mesures exactes.

J'ai trouvé pour sa pesanteur spécifique, 4,727.

Ses réactions au chalumeau ont été décrites par M. Berzelius; il en a conclu que ce minéral était un fer titané riche en acide titanique. L'analyse qualitative ne m'y a fait découvrir effectivement que l'acide titanique et l'oxyde de fer, avec une trace de manganèse.

N'ayant qu'une assez petite quantité de matière pure à consacrer à l'analyse quantitative, j'ai eu recours au procédé d'analyse de M. Mosander, mais en le modifiant légèrement.

Le minéral, réduit en poudre très-fine et desséché à 100 degrés, a été placé dans une petite nacelle de porcelaine et introduit dans un tube de porcelaine; puis on l'a calciné successivement dans un courant d'oxygène et dans un courant d'hydrogène, en déterminant l'augmentation de poids qu'il subissait dans le premier cas, et la diminution qu'il éprouvait dans le second.

100 parties de chrichtonite pesèrent, après la calcination dans l'oxygène, 105,17; après la réduction par l'hydrogène, 89,30. Les 5,17 pour 100 d'oxygène absorbé correspondent à 46,53 pour 100 d'oxyde ferreux qui ont été transformés en 51,70 d'oxyde ferrique (1). Le minéral grillé a perdu par réduction 15,87 d'oxygène correspondant à 52,90 d'oxyde ferrique ramené à l'état métallique. Retranchant de ce nombre 51,70 provenant de l'oxyde ferreux, il reste 1,20 pour 100 d'oxyde ferrique existant naturellement dans le minéral.

Ainsi il résulte de là que la chrichtonite renferme :

Oxyde ferreux.....	46,53
Oxyde ferrique.....	1,20
Acide titanique.....	52,27
	100,00

J'ai dû contrôler ces résultats obtenus par une méthode indirecte en analysant le résidu de la réduction par l'hydrogène, comme on le fait dans la méthode ordinaire de M. Mosander, et j'ai obtenu :

Acide titanique.....	51,76
Oxyde ferrique.....	52,61

(1) J'ai adopté pour l'équivalent du fer le nombre 350 qui résulte des expériences de MM. Svanberg et Norlin, confirmées par celles de M. Berzelius. (*Ann. der Chemie und Pharmacie*, t. L.)

Dans une seconde analyse, j'ai attaqué directement la chrichtonite par l'acide chlorhydrique ; un léger résidu non attaqué a été séparé par filtration, puis j'ai ajouté à la liqueur de l'acide tartrique, et précipité le fer par l'hydrosulfate d'ammoniaque.

L'acide titanique a été obtenu en évaporant à sec et grillant le résidu. J'ai trouvé :

Acide titanique.....	53,12	ou.....	53,12
Oxyde ferrique.....	51,30	Oxyde ferreux.....	46,17
Résidu insoluble....	0,77	.....	0,77
	105,29		100,06

Tous ces résultats s'accordent très-bien entre eux, et montrent que la composition de la chrichtonite s'exprime par la formule très-simple

$$\dot{F}e\,\ddot{T}i,$$

qui exige :

Acide titanique.....	52,82
Oxyde ferreux.....	47,18
	100,00

Chacune des analyses précédentes a été faite sur $\frac{1}{2}$ gramme de matière. Je ne déciderai point si la très-petite quantité d'oxyde ferrique indiquée par l'expérience se trouve bien réellement à l'état de mélange dans la chrichtonite, ou si elle ne provient que d'une imperfection de l'analyse.

Si l'on adopte l'hypothèse récemment émise par M. H. Rose sur les fers titanés, hypothèse sur laquelle je reviendrai dans quelques instants, la formule ci-dessus se transformera en une autre formule exactement équivalente et tout aussi simple, savoir,

$$\ddot{F}e\,\ddot{T}i.$$

Fer titané de Washington.

M. Shepard (1) a décrit récemment sous le nom de

(1) *Sillimens Journal*, t. XLIII.

washingtonite un fer titané cristallisé des environs de Washington. D'après lui, ce minéral cristallise en rhomboèdre sous l'angle de 86 degrés; sa forme habituelle est un prisme hexaèdre aplati, modifié sur trois sommets alternatifs de chaque base, par les faces du rhomboèdre primitif. L'essai au chalumeau lui a fait reconnaître ce minéral pour un fer titané riche en titane, et il est disposé à le croire identique avec l'ilménite ou peut-être avec la chrichtonite.

M. Plantamour, ayant reçu d'Amérique des cristaux de ce minéral, a bien voulu me les laisser examiner et analyser. Les cristaux n'avaient pas les faces assez nettes pour permettre des mesures exactes, mais leur forme générale s'accordait bien avec celle qu'a indiquée M. Shepard.

J'ai trouvé leur densité égale à 4,992. M. Shepard a obtenu 4,963 et 5,016.

L'analyse qualitative ne m'a indiqué la présence que du titane et du fer.

J'ai employé pour l'analyse quantitative la même méthode que pour la chrichtonite.

100 parties de ce fer titané ont pesé, après calcination dans l'oxygène, 102,08; après réduction dans l'hydrogène, 78,12. 2,08 d'oxygène absorbé par le grillage correspondent à 18,72 d'oxyde ferreux transformés en 20,80 d'oxyde ferrique. 23,96 d'oxygène perdu par la réduction du minéral grillé correspondent à 79,87 d'oxyde ferrique; si l'on en retranche 20,80 provenant de l'oxyde ferreux, il reste 59,07.

Ainsi ce fer titané se compose de

		Oxygène.	
Oxyde ferrique...	59,07	17,72	4
Oxyde ferreux....	18,72	4,16	1
Acide titanique...	22,21	8,82	2
	100,00		

Le résidu de la réduction m'a donné à l'analyse directe :

Acide titanique.....	21,59
Oxyde ferrique.....	79,56

D'après les proportions d'oxygène contenues dans les trois éléments de ce minéral, sa composition s'exprime par la formule

$$3\,\dot{F}e\,\ddot{T}i + 4\,\ddot{F}e,$$

qui exigerait :

Oxyde ferrique.....	58,28
Oxyde ferreux.....	19,68
Acide titanique	22,04
	100,00

On pourrait aussi écrire cette formule ainsi :

$$3\,\ddot{\dot{T}}i + 11\,\ddot{\dot{F}}e.$$

Cette composition est à peu près identique avec celle qu'a trouvée M. Mosander pour le fer titané d'Arendal.

Le fer titané de Washington offre un nouvel exemple d'isomorphisme à ajouter à tous ceux que l'on connaissait déjà entre les fers titanés et le fer oligiste. La chrichtonite est probablement aussi isomorphe avec le fer oligiste ; en tout cas elle lui ressemble tellement, que sans le reflet violacé de ses lames et la couleur noire de sa poussière, il serait impossible de la distinguer sans essais chimiques.

M. Mosander, le premier, a donné une explication de cette circonstance, en supposant que les fers titanés sont composés d'un mélange de deux éléments isomorphes, savoir : le sesquioxyde de fer $\ddot{F}e$ et un titanate de protoxyde de fer $\dot{F}e\,\ddot{T}i$. Cette hypothèse explique pourquoi les proportions relatives de fer et de titane sont si variables. Elle exige, pour être vérifiée, que l'analyse indique le rapport de 1 : 2 entre l'oxygène de l'oxyde ferreux et celui de l'acide titanique. On peut remarquer que l'analyse de la chrichtonite et celle du fer titané de Washington confirment entièrement cette supposition.

M. H. Rose (1) a proposé récemment une autre explication. D'après lui, il est peu naturel de considérer comme isomorphes un oxyde comme l'oxyde ferrique, et un composé salin comme le titanate ferreux. Il lui semble préférable d'envisager les fers titanés comme un mélange de deux oxydes isomorphes, savoir : le sesquioxyde de fer $\ddot{F}e$ et un sesquioxyde de titane $\ddot{T}i$ qui, à la vérité, n'a jamais été positivement isolé. Par tous les procédés analytiques employés pour déterminer la composition des fers titanés, cet oxyde de titane serait transformé en acide titanique en ramenant une quantité correspondante d'oxyde ferrique à l'état d'oxyde ferreux.

Il est évident que l'analyse ne peut en aucune façon décider entre ces deux hypothèses ; en effet, elles ne diffèrent l'une de l'autre qu'en ce qu'elles groupent différemment les atomes d'oxygène par rapport aux atomes de métal, mais sans rien changer à leurs proportions. On peut s'en convaincre par l'équivalence des deux formules qui représentent ces deux hypothèses :

$$2\,\dot{F}e\,\ddot{T}i = \ddot{F}e + \ddot{T}i.$$

On ne peut donc se décider que par des considérations accessoires ; malheureusement, elles n'offrent que des preuves bien incertaines.

M. H. Rose invoque d'abord la couleur noire des fers titanés, en faisant remarquer que les combinaisons de l'acide titanique ont une couleur claire. Mais, s'il est vrai que ce fait s'observe dans quelques cas, pour les sphènes par exemple, d'un autre côté, ce savant lui-même admet que la pérowskite, qu'il vient d'analyser, renferme le titane à l'état d'acide titanique, et cependant ce minéral est noir.

Il s'appuie ensuite sur ce que, en calculant la composition des fers titanés d'après sa formule, et en comparant

(1) *Annalen Poggendorff*, tome LXII.

leurs densités et leurs équivalents, on trouve qu'ils offrent à peu près le même volume atomique, et que ce volume est aussi très-voisin de celui du fer oligiste. Mais ce fait pourrait être également invoqué en faveur de l'autre hypothèse. Au fond, pour ce qui regarde ce point spécial, l'une et l'autre arrivent au même résultat, c'est-à-dire à supposer que le titane remplace le fer isomorphiquement; par conséquent, d'après les deux théories, le volume atomique ne doit varier que dans des limites peu étendues.

D'un autre côté, on s'explique difficilement, dans l'hypothèse de M. H. Rose, comment ce sesquioxyde de titane pourrait se peroxyder aux dépens de l'oxygène de l'oxyde ferrique lorsqu'on chauffe un fer titané au milieu d'un courant d'hydrogène; cependant M. Mosander a montré que, dans cette circonstance, on obtient de l'acide titanique; cet acide ne se forme pas au moment où l'on attaque le résidu par l'acide chlorhydrique; autrement il se dissoudrait à froid dans cet acide, ce qui n'a pas lieu.

Il me semble résulter de là que nous n'avons pas encore de raisons suffisantes pour admettre dans les fers titanés la présence d'un sesquioxyde de titane, au moins jusqu'à ce qu'on ait positivement démontré l'existence de cet oxyde et son isomorphisme avec l'oxyde ferrique.

Chlorite.

Les nombreuses analyses de chlorite, exécutées par MM. de Kobell (1), Varrentrap et Bruel (2), ont montré qu'il existe, parmi les minéraux désignés sous ce nom, deux espèces bien distinctes par leur composition : l'une a été trouvée à Achmatowsk, en Sibérie, et à Schwarzenstein, dans le Zillerthal (Tyrol); l'autre à Raurès (Salzbourg), à

(1) *Kastner Archiv.*, tome XII, page 42, et *Journal für praktische Chemie*, tome XVI, page 470.

(2) *Annalen Poggendorff*, tome XLVIII, page 185.

Greiner (Zillerthal) et au Saint-Gothard. Malheureusement, ces minéraux se ressemblent tellement, qu'il est bien difficile de reconnaître autrement que par l'analyse, à laquelle de ces deux espèces appartiennent les échantillons provenant d'autres localités.

Un moyen simple a cependant été indiqué par M. de Kobell pour les distinguer. La chlorite de Sibérie blanchit au chalumeau, et fond très-difficilement sur les bords en émail gris sale; celle de Raurès et de Greiner noircit et fond plus ou moins facilement en un globule noir magnétique. M. de Kobell a conservé à cette dernière espèce le nom de *chlorite*, et désigne l'autre sous celui de *ripidolithe* (de ριπισ, éventail), pour rappeler la disposition qu'affectent souvent les lames de ce minéral. M. G. Rose a préféré intervertir ces noms, en remarquant que la disposition en éventail était aussi fréquente pour l'une que pour l'autre espèce, et qu'il convenait de conserver l'ancienne dénomination de chlorite à l'espèce la mieux cristallisée, c'est-à-dire à celle d'Achmatowsk.

Dans une Notice que nous avons publiée il y a un an, M. Descloizeaux et moi, nous avons montré que la chlorite d'Ala, en Piémont, qui se trouve en cristaux très-bien déterminés, accompagnant les grenats et les piroxènes, avait exactement la même composition que celle de Sibérie; elle lui ressemble d'ailleurs tout à fait par ses caractères extérieurs et par la manière dont elle se comporte au chalumeau.

En France, le nom de chlorite, étendu quelquefois improprement à toute espèce de matière verte, a été le plus ordinairement appliqué par les minéralogistes, à une substance écailleuse que l'on rencontre fréquemment dans les filons quartzifères ou feldspathiques, au milieu des roches primitives. Mais jusqu'ici, rien n'établissait un rapport intime entre ce minéral et les chlorites cristallisées des Allemands.

Parmi les nombreuses analyses qui en avaient été faites,

et dont la plupart, sans doute, appartenaient à des substances tout à fait différentes les unes des autres, une seule de M. Berthier, rapportée dans le *Traité de Minéralogie* de Beudant, semblait rapprocher la chlorite écailleuse de la ripidolithe (de G. Rose).

J'ai pensé qu'il y aurait quelque intérêt à décider cette question par l'analyse de quelques échantillons de chlorite écailleuse bien pure, telle qu'on la trouve, par exemple, dans les roches primitives du Dauphiné.

Cette substance se présente, soit sous la forme de paillettes cristallines, recouvrant ou pénétrant les cristaux de divers minéraux, soit en masses compactes, ordinairement assez friables, et qui, examinées à la loupe, n'offrent qu'une agglomération d'écailles ou de paillettes cristallines, probablement hexagonales. Sa couleur est d'un vert plus ou moins foncé. La densité prise sur des échantillons de diverses localités a été trouvée de 2,88, 2,89 et 2,91.

Au chalumeau, elle noircit, puis fond en émail noir. Elle se dissout dans le borax, en donnant la réaction de l'oxyde de fer; avec la soude, on obtient une scorie jaunâtre, et presque toujours aussi une faible coloration verte.

Ces caractères tendent à faire réunir la chlorite écailleuse aux ripidolithes; l'analyse chimique confirme entièrement cette supposition.

J'ai soumis à l'analyse la chlorite de deux localités différentes: l'une venait des environs de Saint-Cristophe, dans la vallée du Bourg-d'Oysans; elle y forme des filons et des nids assez considérables, dans le lieu même d'où viennent les cristaux si connus d'anatase et de chrichtonite; l'autre avait été trouvée au pied de la montagnes des Sept-Lacs, entre Allevard et Allemont.

Il n'est pas très-facile de déterminer avec exactitude la proportion d'eau contenue dans ce minéral; il est aisé de voir, en effet, que l'oxyde ferreux qu'il renferme se peroxyde en partie par la calcination, et que cette oxydation est [illegible] la décomposition d'une portion de l'eau. Si l'on

calcine la chlorite dans un tube fermé, et si l'on recueille le gaz qui se dégage, on obtient une quantité notable d'hydrogène. Il en est de même si l'on essaye la calcination dans un courant d'acide carbonique. D'un autre côté, si l'on opère dans un courant d'hydrogène, une partie du fer est ramenée à l'état métallique. Si l'on pouvait chasser toute l'eau par la calcination dans un tube de verre, il serait facile, en mesurant l'hydrogène dégagé, d'en calculer le poids de l'oxygène qui s'est ajouté au minéral; mais j'ai toujours observé que le résidu perdait encore de son poids par une forte calcination, dans un creuset de platine. Or, on conçoit que ce sont surtout ces dernières traces d'eau, qui ne sont dégagées que par une température élevée, qui doivent être décomposées par l'oxyde ferreux.

Pour obvier à ces inconvénients, j'ai employé la méthode suivante : j'ai déterminé la perte de poids de la chlorite, en la calcinant, dans un courant d'hydrogène, puis j'ai fait bouillir le résidu avec de l'acide sulfurique étendu d'eau, dans un appareil disposé de manière à recueillir l'hydrogène. D'après le volume de ce gaz, je calculais le poids du fer métallique produit par la réduction de l'oxyde ferreux, et, par suite, celui de l'oxygène qui avait été enlevé à la chlorite. Le poids était retranché de la perte obtenue dans la calcination, et la différence représentait l'eau. On comprend que ce procédé suppose ce que plusieurs essais préliminaires me portent à admettre, savoir, que le fer est entièrement à l'état de protoxyde dans ce minéral.

Voici les résultats de mes analyses :

	Chlorite de St-Christophe.	Chlorite du Mont des Sept-Lacs.	
Silice.....	26,88	27,14	"
Alumine..	17,52	19,19	18,93
Oxyde ferreux.....	29,76	24,76	25,27
Magnésie....	13,84	16,78	16,85
Eau	11,33	11,50	"
	99,33	99,37	

Les deux premières analyses ont été faites en attaquant

le minéral par le carbonate de soude ; la troisième résulte d'une attaque par l'acide fluorhydrique, destinée à rechercher les alcalis ; mais je n'en ai point trouvé.

Lorsqu'on se contente de calciner ces chlorites dans un creuset de platine fermé, on trouve les pertes suivantes :

Chlorite de Saint-Christophe.....	10,30
Chlorite des Sept-Lacs.....	10,83

Il résulte de ces analyses que la chlorite écailleuse du Dauphiné possède exactement la même composition que la ripidolithe de Raurès et du Saint-Gothard ; celle du Zillerthal n'en diffère que parce qu'elle renferme plus de magnésie et moins d'oxyde ferreux. Toutes se représentent par la formule de M. de Kobell :

$$2\dot{M}g\,\ddot{A}l + 3(\dot{M}g\dot{F}e)^{3}\ddot{S}i + 6\dot{H}.$$

Toutefois, il est à remarquer que, dans toutes, la quantité d'eau paraît un peu plus forte que ne l'indique le calcul.

Chlorite de Traverselle.

Le minerai de fer oxydulé de Traverselle, en Piémont, est souvent accompagné d'une grande quantité d'un minéral qui a tous les caractères de la chlorite hexagonale. Il se présente en lames grossièrement hexagonales et assez irrégulièrement groupées, atteignant jusqu'à 3 et même 6 centimètres de côté. Tous ses caractères extérieurs le rapprochent complétement de la chlorite de Sibérie ; seulement il est plus onctueux au toucher. Il se comporte comme elle au chalumeau.

Malgré l'homogénéité et la pureté apparente de ce minéral, il ne paraît pas qu'il constitue une espèce proprement dite. On en jugera par les analyses suivantes :

Silice.....	38,45	39,81	41,34
Alumine.....	11,75	12,56	11,42
Oxyde ferreux.	12,82	11,10	10,09
Magnésie.....	28,19	28,41	29,67
Eau.....	8,49	7,79	7,66
	99,70	99,67	100,18

Les proportions de ses éléments ne paraissent pas parfaitement constantes, ce qui indique un mélange de deux espèces distinctes. Si l'on calcule les rapports des quantités d'oxygène contenues dans la silice, l'alumine, la magnésie, l'oxyde ferreux et l'eau, on trouve :

Dans la première analyse.....	21	6	14	8;
Dans la troisième analyse....	24	6	16	8.
Si l'on retranche les rapports..	12	6	10	8,

qui existent entre les éléments des chlorites hexagonales, il reste:

Dans le premier cas	9	0	4	0;
Dans le second cas.....	12	0	6	0;

c'est-à-dire, dans les deux cas, presque également les éléments d'un bisilicate de magnésie avec un petit excès de silice. Or, c'est précisément la formule du talc.

Ainsi, il est probable que ce minéral est un mélange de chlorite et de talc, ce qui explique la grande onctuosité de ses lames.

SUR LA FERMENTATION SACCHARINE OU GLUCOSIQUE;

PAR M. BOUCHARDAT.

(Extrait.)

Fourcroy avait admis, à l'exemple de quelques anciens chimistes, l'existence d'une fermentation saccharine; mais les faits qui s'y rattachent ne prirent de l'importance qu'après les expériences de Kirchoff sur la transformation de l'amidon, celles de M. Dubrunfaut sur l'orge germée, et, enfin, les beaux travaux de M. Payen sur la diastase.

Si nous rangeons parmi les fermentations glucosiques toutes les réactions qui donnent naissance à du glucose, par la transformation ou le dédoublement d'une matière organique, sous l'influence d'une matière azotée, agissant en proportion infiniment petite à la manière des ferments, il faudra

y comprendre non-seulement la conversion de l'amidon en dextrine et glucose sous l'influence de la diastase, mais encore la production du glucose sous l'influence de la synaptase, de l'amygdaline, de la salicine, ou de la phorizine, dont j'ai traité dans un précédent travail, et il est très-probable qu'il est encore bien des conditions analogues où le glucose prend naissance.

Dans ce Mémoire, je ne m'occuperai que de la réaction de la diastase ou autres principes excitateurs sur l'amidon.

Je vais traiter spécialement trois questions principales que voici : 1° déterminer l'action de substances diverses qui peuvent agir sur la gelée d'amidon à la manière de la diastase; 2° rechercher quelles sont les matières qui peuvent s'opposer à l'action de la diastase sur l'amidon, et déduire les conséquences théoriques qui découlent de ces faits; 3° décider si la formation de globules analogues à ceux des ferments alcooliques est indispensable à la transformation.

Des principes qui peuvent jouer le rôle de diastase.

La diastase est sans contredit la substance qui a l'action la plus énergique sur la gelée d'amidon; mais cette matière n'est point la seule qui transforme l'amidon en dextrine et en glucose. Kirchoff a montré, il y a bien longtemps, que le gluten possédait aussi cette propriété. Dans un Mémoire imprimé en 1832, dans un volume publié par la Société de Pharmacie, j'ai démontré l'activité de plusieurs autres substances.

Je vais, dans le tableau suivant, examiner l'*action de diverses substances sur la gelée d'amidon*.

DÉSIGNATION DES SUBSTANCES.	RÉSULTAT après une demi-heure d'action à 40 degrés centigrades.	RÉSULTAT après vingt-quatre heures d'action.	QUANTITÉ de glucose obtenue.
Ligneux pur	Aucun changement	Presque rien	"
Hordéine	*Id.*	*Id.*	"
Glutine	Fluidification à peine sensible	Liqueur visqueuse	0,31
Albumine végétale fraîche	Teinte opaline; pas de changement de consistance	Fluidification à peine sensible	"
Albumine végétale sèche	Commencement de liquéfaction	Liquéfaction	"
Gluten brut frais	Fluidification à peine sensible	Liqueur visqueuse	0,39
Gluten brut sec en poudre	Fluidification manifeste	Liquéfaction complète	0,97
Blanc d'œuf	Aucun changement	Liqueur visqueuse	Traces.
Gélatine	*Id.*	*Id.*	*Id.*
Fibrine	*Id.*	*Id.*	*Id.*
Chair putréfiée	Liquéfaction très-notable	Liquéfaction complète	0,52
Gluten putréfié	Fluidification presque complète	*Id.*	0,82
Ferment de la bière	*Id.*	*Id.*	1,02
Orge germée	Fluidification complète	Fluidification complète	3,78
Embryon d'orge germée	Presque rien	Liqueur visqueuse	"
Albumen d'orge germée	Fluidification complète	Fluidification complète	3,75
Orge putréfiée	Fluidification incomplète	Liqueur visqueuse	0,43
Diastase	Fluidification complète	Fluidification complète	Non déterminée.
Suc gastrique d'un chien	Aucun effet	Presque rien	*Id.*
Liquide intestinal d'un chien	Fluidification incomplète	*Id.*	*Id.*
Membrane de l'estomac d'un chien.	Aucun effet	*Id.*	*Id.*
Membrane de l'intestin grêle d'un chien	*Id.*	*Id.*	*Id.*
Membrane interne du gésier d'un pigeon	Fluidification légère	Liquéfaction partielle	*Id.*
Membrane interne de l'intestin grêle d'un pigeon	Fluidification manifeste	Liquéfaction plus notable	*Id.*

Existe-t-il dans tous les corps actifs dont je viens de décrire les effets, un principe unique en proportion variable, identique à la diastase; ou bien plusieurs matières peuvent-elles jouer le même rôle que la diastase à un degré successivement décroissant? Cette dernière supposition me paraît la plus vraisemblable dans bien des cas, car j'ai appliqué à plusieurs substances ci-dessus désignées le procédé donné par M. Payen pour extraire la diastase, et je n'ai pu approcher de l'activité dissolvante de cette substance si remarquable. Dans un travail spécial j'étudierai l'action des divers liquides qui sont versés dans l'appareil digestif des animaux qui se nourrissent de féculents, et dont quelques-uns jouissent d'un pouvoir dissolvant très-prononcé.

Influence de divers agents sur l'action de la diastase ou de l'orge germée sur l'amidon.

La gelée d'amidon que j'ai employé dans les expériences qui suivent était composée de 1 de fécule pour 10 d'eau. Pour 100 grammes de gelée d'amidon j'ajoutai 0,1 de diastase ou 5 grammes de poudre d'orge germée. Les diverses substances à la dose de 1 gramme chacune étaient intimement mélangées avec la gelée d'amidon; on ajoutait ensuite la diastase, et la température était maintenue à 60 degrés.

Influence des acides.

Les acides nitrique, sulfurique, phosphorique, chlorhydrique, oxalique, tartrique, citrique arrêtent complétement l'action de la diastase sur l'amidon. Cette propriété, qui est bien connue depuis les travaux de M. Payen, avait été étendue à tous les acides, mais les expériences suivantes montrent qu'elle n'est pas générale. Avec l'acide formique, la fluidification n'est qu'entravée; avec l'acide arsénieux, l'action est d'abord ralentie, mais elle s'établit bientôt. L'acide cyanhydrique paraît avoir une action très-faible ou peut-être nulle; il en est de même de l'acide acétique.

Le tanin et les diverses substances qui contiennent les différentes modifications de cet acide paraissent au premier abord arrêter complétement l'action de la diastase; mais avec du temps on voit qu'elle n'est qu'entravée.

Influence des alcalis.

De même que les acides énergiques, les alcalis fixes caustiques, potasse et soude, détruisent complétement l'action de la diastase sur la gelée d'amidon; il en est de même de la chaux caustique. La magnésie calcinée paralyse d'abord l'action, mais avec le temps on finit par observer une fluidification bien manifeste. L'ammoniaque liquide ne fait qu'entraver l'action, mais ne la détruit pas complétement; l'influence du carbonate d'ammoniaque est encore plus faible; les carbonates de potasse et de soude en ont une plus manifeste; mais celle des bicarbonates des mêmes bases est presque nulle, de même que celle du carbonate de magnésie basique.

Influence de plusieurs corps simples.

Le fer porphyrisé, le zinc en poudre n'ont aucune influence sur la marche de la transformation glucosique; le chlore et le brome l'anéantissent complétement. Avec l'iode, l'action est d'abord entravée; mais avec le temps on remarque une fluidification manifeste.

Influence des composés de cuivre, de mercure, d'argent, d'or et de plomb, etc.

Les sulfate et acétate de cuivre neutre arrêtent la transformation de la gelée d'amidon sous l'influence de la diastase; le bichlorure de mercure a une action retardatrice plus complète; l'action de l'oxyde rouge de mercure, quoique manifeste encore, est beaucoup plus faible. Il en est de même de celle du cyanure de mercure; celle du protochlorure de mercure est à peine sensible.

Avec le double chlorure d'or et de sodium, l'action est

complétement détruite, la gelée reste solide; il en est de même avec le nitrate d'argent: dans les deux cas, une partie du métal est réduite.

L'acétate de plomb tribasique nuit à l'action de la diastase sans l'anéantir complétement; l'influence de l'acétate neutre est à peine sensible, l'alun entrave l'action, le sulfate ferrique l'anéantit.

Influence des sels neutres.

Les chlorures de calcium, de barium, de strontium, le chlorhydrate d'ammoniaque n'entravent point l'action de la diastase sur la gelée d'amidon; il en est de même des sulfates de potasse, de soude et de magnésie, des acétates des mêmes bases, des borate et phosphate de soude. Avec l'iodure de potassium et les arséniates de potasse et de soude, l'action est très-peu ralentie.

Influence des alcalis végétaux et autres substances organiques.

La strychnine, la morphine, la quinine, les sulfates et chlorhydrates de morphine et de quinine n'entravent que très-faiblement l'action de la diastase sur la gelée d'amidon. La salicine, l'urée et toutes les matières azotées neutres, solubles ou insolubles, ne nuisent en rien à la transformation.

Influence des essences de la créosote, de l'alcool et des éthers.

J'ai apprécié l'influence des huiles essentielles suivantes: essences de moutarde, de romarin, de menthe, de térébenthine, de citron, d'anis, de girofle. Dans tous les cas, la liquéfaction et la transformation saccharine marchent comme à l'ordinaire; la créosote se comporte comme les essences; l'alcool, les éthers sulfurique et acétique sont également sans influence.

Si nous nous arrêtons un instant pour comparer l'influence

des substances diverses dont nous avons apprécié l'action sur la marche des fermentations glucosique, benzoïque, salygénique et alcoolique, nous voyons que les poisons ont une influence à peu près semblable sur toutes les fermentations qui donnent naissance au glucose ; nous observons seulement que plusieurs substances telles que les acides, les alcalis fixes, qui anéantissent la fermentation glucosique, ne font qu'entraver ou ralentir la fermentation benzoïque et salygénique.

Ce que la comparaison des résultats présente de plus saillant, ce sont les différences considérables que nous offrent plusieurs poisons sur la fermentation alcoolique et sur les trois autres fermentations dont nous nous sommes occupés. Ainsi nous voyons l'acide cyanhydrique, les sels mercuriels, l'éther sulfurique, l'alcool, la créosote, les essences de térébenthine, de citron, de girofle, de moutarde, anéantir ou ralentir la fermentation alcoolique et ne s'opposer nullement aux fermentations glucosique, salygénique et benzoïque.

Ces faits ne nous conduisent-ils pas à admettre que la fermentation alcoolique diffère complétement, sous un rapport important, des autres fermentations dont nous nous sommes occupés ? La fermentation alcoolique est intimement liée à la vie des globules ; les fermentations glucosique, salygénique, benzoïque sont indépendantes de cette circonstance.

Existe-t-il des globules propres à la transformation glucosique ?

Nous avons vu dans le paragraphe précédent que beaucoup de substances qui entravaient la fermentation alcoolique ne s'opposaient point à la transformation glucosique : de ce fait, on pouvait déjà présumer que la formation de ces globules n'était pas nécessaire à cette transformation ; l'observation directe confirme cette opinion. Si l'on ajoute une solution limpide de diastase dans la gelée d'amidon ; si la diastase a toute son énergie ; si elle est en quantité suffisante, et si la

température est maintenue à 60 degrés, le mélange se transforme en un liquide transparent qui ne laisse déposer que quelques débris amorphes. Si l'action languit pendant vingt-quatre heures, soit par impuissance de la diastase, soit par abaissement de la température, le microscope permet de découvrir dans le dépôt, au milieu de débris amorphes, des globules d'une grande ténuité; mais ils sont tout à fait accidentels, et ne partagent en rien l'énergique propriété de la diastase.

L'observation nous conduit donc à conclure que si l'existence de globules est indispensable à la fermentation alcoolique, ils ne sont point nécessaires aux transformations diverses qui donnent naissance au glucose.

DES VARIATIONS DE TEMPÉRATURE QUI ACCOMPAGNENT LES SUBSTITUTIONS BASIQUES;

PAR M. LE Dr THOMAS ANDREWS.

(Extrait des *Transactions philosophiques de la Société royale de Londres*, année 1844, 1re partie, page 21.)

Traduit par M. ISIDORE PIERRE.

Dans un Mémoire communiqué à l'Académie royale d'Irlande, il y a environ trois ans, j'ai décrit une série d'expériences sur la chaleur développée pendant l'action mutuelle des bases et des acides. J'avais conclu de ces expériences, que si toutes les influences extérieures étaient éliminées, la quantité de chaleur dépend de l'élément basique et non de l'élément acide. Presque à la même époque, M. Hess publia sur la thermochimie un Mémoire remarquable dans lequel il arrivait à un résultat tout à fait opposé. Ajoutons, toutefois, que ce résultat, déduit d'un très-petit nombre d'expériences, n'avait été annoncé par l'auteur que comme une

généralisation probable dont la vérification ne pouvait être obtenue que par des recherches ultérieures. Le principe établi par M. Hess est ainsi conçu : *Des bases différentes dégagent la même quantité de chaleur en se combinant avec le même acide.*

Dans l'état actuel de nos connaissances chimiques, nous ne pouvons espérer de résoudre le problème par des expériences directes sur les acides et les bases anhydres, même en adoptant l'hypothèse (qui n'est déjà plus admise généralement par les chimistes), que les principes immédiats des sels neutres sont ordinairement les acides et les bases.

Des expériences faites avec des acides concentrés ne sont pas propres à donner des résultats simples, puisque la moindre dilution par l'eau produit un développement considérable de chaleur dans le cas de quelques acides, et n'en produit aucun, ou ne donne lieu qu'à une très-minime variation de température avec d'autres acides.

C'est pour cette raison que, lorsqu'on neutralise une dissolution alcaline par une quantité équivalente d'acide nitrique, la chaleur dégagée est très-différente, suivant l'état de concentration de l'acide; tandis que les mêmes circonstances n'ont que peu ou point d'influence si l'on emploie de l'acide tartrique. Par une comparaison ultérieure des résultats, nous verrons qu'il se produit un développement de chaleur très-sensiblement constant lorsqu'on neutralise la même base par un acide dilué quelconque, tandis qu'il n'existe pas de rapports simples entre les quantités de chaleur dégagée par des acides différents à l'état concentré.

Dans beaucoup de réactions, simples en apparence, il est difficile de déterminer avec certitude toutes les combinaisons et les décompositions qui se produisent, et nos résultats thermiques deviennent proportionnellement plus difficiles à interpréter. C'est même une question très-difficile, qui exige la détermination préalable de certaines données qu'on ne peut découvrir toutes par l'expérience que dans un très-petit

nombre de cas, celle dans laquelle on se propose, étant donnée la quantité de chaleur dégagée pendant le mélange des dissolutions d'un acide et d'un alcali, d'en déduire la chaleur due à la combinaison de l'alcali anhydre avec l'acide anhydre. En effet, les liquides sont, avant le mélange, des dissolutions d'acide et d'alcali à l'état d'hydrate, et s'il s'est développé une quantité de chaleur considérable pendant la formation de ces hydrates, et en général aussi pendant leur dissolution, il devra se produire une absorption correspondante de chaleur, au moment de la destruction de ces combinaisons. Il faut encore ensuite faire la part de l'effet dû à la dissolution du composé résultant de la réaction.

Il est encore à craindre qu'après toutes ces corrections le résultat final ne soit un nombre théorique ou imaginaire.

Si nous adoptons cette manière de voir, généralement admise aujourd'hui par les chimistes, que les acides hydratés sont, en fait, des composés de l'acide réel avec de l'eau jouant le rôle de base, la chaleur produite lorsqu'un acide dilué est neutralisé par une base, proviendra du déplacement de l'eau basique par une autre base, et le résultat général que nous avons rappelé précédemment peut être exprimé ainsi : *Lorsque la même base déplace l'eau d'une de ses combinaisons acides, la chaleur dégagée est à peu près constante.* Si au lieu d'eau basique vous substituez toute autre base, la loi recevra une forme très-générale qu'on peut exprimer ainsi qu'il suit: *Lorsqu'une base déplace une autre base de ses combinaisons neutres, la chaleur développée ou absorbée est toujours la même, quel que soit l'élément acide, pourvu que les bases restent les mêmes.*

Les expériences qui suivent ont été entreprises dans le but d'établir l'exactitude de ce principe. La base choisie pour déplacer les autres était l'hydrate de potasse, et on l'employait toujours à l'état de dissolution étendue. La force de la dissolution avait été déterminée par la neutralisation d'une quantité déterminée de ce liquide par de l'acide sulfurique

d'une force connue. On en pesait la quantité voulue dans un vase mince de laiton ayant la forme d'un cylindre allongé dont la surface était recouverte d'un vernis de copal. Par cette dernière précaution, on se mettait efficacement à l'abri de l'action des dissolutions métalliques. La dissolution équivalente du sel à décomposer était contenue dans un bocal de verre mince supporté dans un autre plus large, au moyen d'un rebord d'appui. Le tout était tellement disposé que, lorsque le vase de laiton et son contenu avaient été placés avec précaution dans la dissolution saline, il était assez léger pour y flotter, et qu'en même temps il s'enfonçait presque dans toute la profondeur du liquide. Le poids des deux liquides réunis était d'environ 1 000 grains (1), et la dissolution saline y figurait pour environ 700 grains. Pour amener les deux liquides à la même température, on imprimait un mouvement de rotation rapide au vase intérieur, en faisant mouvoir autour de lui un agitateur de verre. Dans le vase extérieur était suspendu un thermomètre très-sensible muni d'un long réservoir cylindrique. Aussitôt qu'il s'était établi entre les deux liquides un parfait équilibre de température, on observait avec soin l'indication du thermomètre. On saisissait alors avec des pinces le bord du vase de laiton, et l'on en versait vivement le contenu dans la dissolution saline. On agitait vivement le mélange et l'on notait la nouvelle position de l'extrémité de la colonne thermométrique. On ne remettait pas le vase de laiton dans le liquide après le mélange. Si l'on excepte un petit nombre de cas, l'élévation de température ne dépassa pas 3 degrés (2), et l'on s'était arrangé de manière que la température finale surpassât de 0°,3 à 1 degré celle de l'air ambiant, suivant la quantité totale de chaleur produite. Lorsqu'on observait un abais-

(1) Le grain anglais équivaut à 0gr,04916.

(2) Toutes les températures indiquées dans ce Mémoire sont exprimées en degrés de Fahrenheit. 1 degré Fahrenheit vaut en degrés centigrades 0°,556.

sement de température, on s'arrangeait en conséquence.

Plusieurs objections s'élèveront simultanément contre cette manière d'opérer ; mais de nombreux essais m'ont convaincu qu'elle donne des résultats très-exacts lorsque les variations de température ne sont pas considérables. On remplit complétement, et dans un très-court espace de temps, l'importante condition de ramener les deux liquides exactement à la même température.

La principale source d'erreur est l'échauffement ou le refroidissement de la dissolution alcaline pendant son transport dans le vase extérieur, et si la différence entre la température initiale du liquide et celle de l'air était considérable, cela pourrait donner lieu à une objection sérieuse contre le procédé ; mais cette différence excédait rarement 2 degrés. Comme il restait quelques gouttes de dissolution alcaline adhérentes intérieurement au vase, on en prit un excédant de 3 grains, quantité qui se trouva compenser exactement la perte par adhérence. Une portion analogue de dissolution saline adhérait à la surface extérieure du vase de laiton ; mais, comme le liquide et le sel étaient entraînés ensemble, l'erreur qui en résultait ne s'élevait, dans aucun cas, à plus d'une fraction de centième de degré. L'exposition à l'air de la dissolution alcaline, pendant les quelques minutes nécessaires pour établir l'équilibre de température, n'introduisait pas d'erreur sensible.

La force de la dissolution était telle, que dans le cas d'un sulfate, le liquide total contenait, après le mélange, 1 pour 100 d'acide sulfurique anhydre. Par conséquent, la quantité de sel nécessaire s'obtenait en divisant son poids atomique par le poids atomique de l'acide sulfurique. La liqueur alcaline contenait de 0,005 à 0,01 de potasse de plus qu'il n'en fallait pour décomposer le sel.

La valeur thermique en eau du réservoir du thermomètre employé était 6 grains ; celle du vase de verre et de l'agitateur, 68 grains (la chaleur spécifique du verre étant

0,140); en tout 74 grains pour la valeur des vases. Le vase de laiton étant mis de côté après l'égalisation des températures ne devait plus, dès lors, en faire partie. La valeur des vases, exprimée en liquide obtenu, était 76 grains. Les températures trouvées sont donc corrigées de l'influence des vases en les multipliant par 1,076.

Enfin, une dernière correction est nécessaire pour les chaleurs spécifiques des dissolutions et des précipités obtenus. Mais, comme la détermination exacte de la chaleur spécifique de chaque substance exige beaucoup de soin et de temps, je n'ai pas cherché à examiner séparément la chaleur spécifique du produit de chaque opération. J'ai cependant déterminé avec beaucoup de soin les chaleurs spécifiques des quatre principales dissolutions produites, et estimé les chaleurs spécifiques des oxydes précipités d'après les expériences de M. Regnault. Ces précipités ont été pesés anhydres. Les liquides examinés sont : les dissolutions (de force normale) de sulfate, de nitrate et d'acétate de potasse, et de chlorure de potassium; on a trouvé, pour leurs chaleurs spécifiques respectives, 0,973, 0,975, 0,971 et 0,971 (1).

J'ai réuni les résultats des expériences dans des tableaux séparés. La première colonne de chaque tableau contient le nom de chaque sel décomposé; la seconde, son poids; la troisième, le changement de température trouvé par expérience; la quatrième, le même changement corrigé de l'influence du vase, ou rapporté à 1000 parties du mélange résultant; enfin, la cinquième, la même variation rapportée à 1000 parties d'eau.

---

(1) Voyez la Note à la fin du Mémoire.

Sel de chaux.

Sel.	Poids.	Variation de température observée.	Variation de température rapportée au liquide.	Variation de température rapportée à l'eau.
	gr.			
CaO, Az^2O^5.....	20,6	— 0°,34	— 0°,37	— 0°,36
CaO, Az^2O^5.....	20,6	— 0,32	— 0,35	— 0,34
$CaO, S^2O^3, 6H^2O$....	32,7	— 0,35	— 0,38	— 0,37
$CaO, S^2O^3, 6H^2O$ ...	32,7	— 0,31	— 0,34	— 0,33
$CaCl^2$.....	13,9	— 0,34	— 0,37	— 0,36
$CaCl^2$.....	13,9	— 0,36	— 0,39	— 0,38
$CaO, \overline{A}, Aq$.....	22,2	— 0,35	— 0,38	— 0,37
$CaO, \overline{A}, Aq$.....	22,2	— 0,35	— 0,38	— 0,37

Le nitrate fut desséché avec beaucoup de précaution sur un bain de sable : dans une expérience, la dissolution était parfaitement neutre ; dans l'autre, elle avait une faible réaction alcaline.

Le chlorure fut desséché à une faible chaleur rouge, mais non fondu. Sa dissolution était franchement alcaline, comme si le sel eût éprouvé une légère décomposition sous l'influence de cette faible ignition. Quant à l'acétate, grillé dans une atmosphère d'air chaud, 22,64 ont laissé 12,70 de carbonate de chaux, d'où l'on a déduit par le calcul le nombre inscrit dans le tableau.

Le signe — montre que, lorsque la potasse déplace la base de ces sels, il se produit un abaissement de température.

Les résultats s'accordent parfaitement dans les limites d'erreurs qu'on peut craindre dans ces sortes d'expériences.

Sels de magnésie.

Les sels de magnésie ne sont précipités que très-imparfaitement par la potasse caustique à froid, et par suite, la

variation de température indiquée par le thermomètre n'est qu'une partie de celle qui se produit par la substitution de la potasse à la magnésie. Dans ces sels, comme dans les précédents, on observe un abaissement de température ; cet abaissement fut compris entre 0°,10 et 0°,15 dans les expériences faites avec le sulfate et le chlorure et une quantité équivalente de potasse. Si l'on prend une plus grande proportion de cette dernière, on observe un plus grand abaissement de température ; mais la substitution paraît encore incomplète.

Sels de baryte et de strontiane.

J'ai fait de nombreuses expériences avec les nitrates de baryte et de strontiane, avec les chlorures de barium et de strontium, et je n'ai jamais observé de changement de température. Les dissolutions étaient amenées à un état de dilution tel, qu'il apparaissait à la surface du mélange un nuage sensible dû principalement à une trace de carbonate. Nous n'avons pas de preuve positive que la décomposition n'a lieu que lorsqu'on emploie des dissolutions concentrées, et qu'il se forme un précipité ; mais, à raison de l'insolubilité comparative de ces bases, il est très-probable que la décomposition a lieu dans tous les cas.

Sels de soude.

Sel.	Poids.	Variation de température observée.
	gr.	
NaO, Az^2O^5.....	21,4	+ 0°,14
NaO, Az^2O^5.....	21,4	+ 0,13
$NaO, SO^3, 10H^2O$...	40,3	+ 0,06
$NaO, SO^3, 10H^2O$...	40,3	+ 0,07
$NaCl^2$.....	14,6	+ 0,04
$NaCl^2$.....	14,6	+ 0,05
$NaO, CO^2, 10H^2O$...	35,8	+ 0,07
$NaO, CO^2, 10H^2O$...	35,8	+ 0,05

Sels d'ammoniaque.

Sel.	Poids.	Variation de température observée.	Variation de température rapportée au liquide.	Variation de température rapportée à l'eau.
	gr.			
Ad H^4O, SO^3, H^2O.....	18,74	+ 0°,70	+ 0°,75	+ 0°,73
Ad H^4O, Az^2O^5	19,98	+ 0.69	+ 0,74	+ 0,72
Ad H^4Cl^2.....	13,33	+ 0,70	+ 0,75	+ 0,73
Ad H^4O, C^2O^3, H^2O...	17,72	+ 0,70	+ 0,75	+ 0,73
Ad H^4O, $C^4H^4O^5$, H^2O.	25,24	+ 0,69	+ 0,74	+ 0,72

Ces expériences, répétées avec un autre thermomètre, ont donné les résultats suivants, toutes corrections faites : sulfate, 0°,76; nitrate, 0°,77; muriate, 0°,76; oxalate, 0°,75, et tartrate, 0°,75. Ces nombres s'accordent parfaitement entre eux, mais leur moyenne est de 0°,03 plus élevée que la précédente.

Avant d'examiner les rapports thermiques de ces sels, il est nécessaire de s'assurer que leurs dissolutions sont tout à fait neutres, parce que le plus faible excès d'acide pourrait changer complétement les résultats.

J'ai essayé de préparer une dissolution de cyanhydrate d'ammoniaque en mêlant ensemble des dissolutions contenant, l'une 1 équivalent d'acide cyanhydrique, l'autre 1 équivalent d'ammoniaque. En décomposant ce liquide par la potasse, il se produisit, dans différents essais, une élévation de température de 0°,87 à 0°,90, qui approche des résultats précédents. Les anomalies que présente l'acide cyanhydrique dans ses combinaisons avec les alcalis donnent à ce fait quelque importance.

Les sels que l'on appelle *phosphate* et *arséniate neutre d'ammoniaque* sont des sels anomaux dans leur composition, et la théorie indique qu'ils doivent différer des au-

tres sels ammoniacaux dans leurs propriétés thermiques.

Si l'on ajoute à une dissolution des sels neutres ammoniacaux ordinaires un second équivalent d'ammoniaque diluée, on ne remarque aucun changement de température; mais la même addition produit, avec le phosphate neutre, une élévation de température de $0^{\circ},18$. Le dernier sel, toutefois, en conservant toujours une réaction alcaline, abandonne, pendant l'évaporation, une partie de son ammoniaque avec une telle facilité, que je suis incertain de savoir si c'est une propriété du sel lorsqu'il a la composition normale, ou si cela vient de ce qu'il aurait abandonné une partie de sa base avant la dissolution.

Lorsqu'on décomposait le même sel par la potasse, les résultats n'étaient pas uniformes : dans une expérience, la température s'éleva de $0^{\circ},98$; dans une autre, faite avec le même sel, après l'avoir exposé, pendant très-peu de temps, dans une atmosphère chaude et sèche, l'élévation de température alla jusqu'à $1^{\circ},60$; et dans une troisième expérience, faite avec une dissolution du sel précédent, préalablement saturé d'ammoniaque, le thermomètre monta de 1 degré. Si nous prenons $0^{\circ},99$ pour la chaleur produite pendant la décomposition par la potasse, et si nous en retranchons $0^{\circ},18$, nous aurons $0^{\circ},81$ pour la chaleur produite par la substitution de la potasse à l'ammoniaque. Ce nombre est peu différent des précédents. Les propriétés thermiques de tous les phosphates et arséniates alcalins sont très-complexes, et exigeront des recherches ultérieures.

Sels de manganèse.

Sel.	Poids.	Variation de température observée.	Variation de température rapportée au liquide.	Variation de température rapportée à l'eau.
	gr.			
MnO, SO^3.....	18,9	+ 1°,00	+ 1°,08	+ 1°,04
MnO, SO^3.....	18,9	+ 1,00	+ 1,08	+ 1,04
$MnCl^2$, Aq..	24,9	+ 1,00	+ 1,08	+ 1,04
$MnCl^2$, Aq.....	24,9	+ 1,01	+ 1,09	+ 1,05
$MnO, \overline{S}$, Aq.....	30,7	+ 1,11	+ 1,19	+ 1,15

La composition du chlorure et du succinate a été déterminée en les transformant en sulfates ; 17,05 de chlorure ont donné 12,94 de sulfate, et 11,24 de succinate ont donné 6,91 de sulfate, qui ont servi à calculer les proportions de ces sels inscrites dans le tableau. On doit observer que le succinate produit un peu plus de chaleur que les autres sels. Il est probable que tous ces nombres sont un peu au-dessus de la vérité, à cause de la rapidité avec laquelle les précipités absorbent l'oxygène. Cette circonstance produit un faible, mais sensible dégagement de chaleur pendant quelques minutes après la précipitation.

Sels de protoxyde de fer.

Sel.	Poids.	Variation de température observée.	Variation de température rapportée au liquide.	Variation de température rapportée à l'eau.
	gr.			
$FeO, SO^3, 7H^2O$.....	34,5	+ 1°,52	+ 1°,64	+ 1°,58
$FeCl^2, 4H^2O$.....	24,6	+ 1,57	+ 1,69	+ 1,63
$FeCl^2, 4H^2O$.....	24,6	+ 1,53	+ 1,65	+ 1,59

On peut faire sur ces résultats les mêmes remarques que sur les précédents.

Sels de zinc.

Sel.	Poids.	Variation de température observée.	Variation de température rapportée au liquide.	Variation de température rapportée à l'eau.
	gr.			
ZnO, SO^3.....	20,06	+ 1°,73	+ 1°,86	+ 1°,79
ZnO, SO^3..... ...	20,06	+ 1,76	+ 1,89	+ 1,82
ZnO, Az^2O^5, Aq.....	29,56	+ 1,68	+ 1,81	+ 1,74
ZnO, Az^2O^5, Aq.....	29,56	+ 1,65	+ 1,78	+ 1,71
ZnO, Az^2O^5, Aq.....	29,56	+ 1,69	+ 1,82	+ 1,76
$ZnCl^2$.....	16,87	+ 1,65	+ 1,78	+ 1,71
$ZnCl^2$.....	16,87	+ 1,68	+ 1,81	+ 1,74
$ZnCl^2$.....	16,87	+ 1,67	+ 1,80	+ 1,73
$ZnBr^2$.....	27,57	+ 1,65	+ 1,78	+ 1,71
ZnI^2.....	39,54	+ 1,68	+ 1,81	+ 1,74

On rendait le sulfate anhydre par une calcination modérée. Le nitrate était évaporé jusqu'à ce qu'il se prît en masse par le refroidissement. 20,17 de sel hydraté ont laissé 6,85 d'oxyde par calcination. Le chlorure a été fondu avec précaution et pesé dans un creuset couvert. Le bromure et l'iodure ont été desséchés au bain de sable, mais non fondus. Les trois derniers composés éprouvent un léger commencement de décomposition par la chaleur nécessaire pour les priver des dernières traces d'humidité : d'où il suit que les accroissements de température auxquels ils donnent lieu doivent être un peu au-dessus de la vérité. Tous les sels de zinc dont il a été question précédemment ont été précipités par une quantité de potasse exactement équivalente, et le précipité ainsi obtenu consistait en oxyde hydraté; mais, lorsqu'on traite de la même manière l'acétate de zinc, le précipité qui se dépose est un sous-sel. La liqueur surna-

geante contient encore une partie du sel de zinc, et l'addition d'une plus grande quantité de potasse produit un nouveau précipité. Aussi, lorsqu'on précipite 1 équivalent d'acétate de zinc par 1 équivalent de potasse, le thermomètre ne monte que de 1°,31. En cherchant à effectuer une décomposition plus complète au moyen d'un double équivalent de potasse, la chaleur obtenue fut moindre; mais il est incertain si la quantité additionnelle d'alcali a effectué une substitution plus parfaite, attendu que le précipité a été en même temps redissous en grande partie.

C'est un exemple intéressant d'exception apparente à la loi de chaleur équibasique, et cette exception naît d'une anomalie correspondante dans la réaction chimique.

Sels de mercure.

Le seul sel de mercure soumis à l'expérience est le chloride. La moitié de son équivalent ordinaire (17,1 grains), et la dissolution de potasse ont donné, dans trois expériences, 0°,90, 0°,86 et 0°,86, nombres qui, toutes corrections faites, et après avoir doublé chaque résultat final, correspondent à 1°,89, 1°,81 et 1°,87. Je n'ai pas pu confirmer ce résultat par la précipitation de l'oxyde des autres sels. Le bromide est trop peu soluble dans l'eau froide; le cyanure n'est pas décomposé par la potasse, et, par conséquent, le mélange de leurs dissolutions ne produit pas de chaleur. On a démontré ultérieurement que le sel en question n'avait pas été décomposé par la potasse, par cette circonstance que le développement de chaleur produit pendant la neutralisation de la potasse par un acide a été le même que si l'alcali eût été à l'état de liberté.

Le sulfate et le nitrate se décomposent tous les deux lorsqu'on étend leur dissolution; il est vrai qu'on a dernièrement annoncé qu'on pouvait obtenir le nitrate neutre en dissolution, en précipitant le chloride par le nitrate d'argent; c'est une erreur, car la décomposition ordinaire ap-

paraît encore dans cette circonstance. En effet, la dissolution de ce prétendu nitrate neutre, au lieu de la réaction acide du chloride dont elle est formée, rougit fortement le papier de litmus. Si l'on fait une expérience semblable avec d'autres chlorides métalliques capables de donner naissance à des nitrates neutres, on n'observera aucun changement de réaction. Ces observations expliquent complétement les anomalies que j'avais d'abord remarquées dans des acides dilués sur l'oxyde rouge de mercure.

Sels de plomb.

Sel.	Poids.	Variation de température observée.	Variation de température rapportée au liquide.	Variation de température rapportée à l'eau.
	gr.			
PbO, Az^2O^5.....	41,34	+ 2°,77	2°,98	2°,83
PbO, Az^2O^5.....	41,34	+ 2,77	2,98	2,83
$\frac{1}{2}(PbO, Az^2O^5)$.....	20,67	+ 1,39	1,49	2,90
$\frac{1}{2}(PbO, Az^2O^5)$.....	20,67	+ 1,37	1,47	2,86
$\frac{1}{2}(PbO, \overline{A}, 3H^2O)$.....	23,64	+ 1,32	1,42	2,77
$\frac{1}{2}(PbO, \overline{A}, 3H^2O)$.....	23,64	+ 1,33	1,43	2,80

Dans les quatre dernières expériences, on n'a pris que la moitié des quantités ordinaires, mais les résultats ont tous été réduits au type commun dans la cinquième colonne. Lorsque le précipité s'était déposé au fond du vase, la liqueur claire surnageante était fortement alcaline, capable de précipiter franchement les sels de plomb, et contenait en même temps une petite quantité de plomb en dissolution. Ces faits sont bien connus et prouvent que les nombres précédents ne représentent qu'une partie de la chaleur due à la substitution de la potasse à l'oxyde de plomb. Leur concordance montre que les sels de plomb, traités de la même manière par la potasse caustique, donnent des quantités égales de chaleur.

Sels de cuivre.

Sel.	Poids.	Variation de température observée.	Variation de température rapportée au liquide.	Variation de température rapportée à l'eau.
	gr.			
CuO, SO^3.....	19,90	2°,86	3°,08	2°,97
CuO, SO^3.....	19,90	2,86	3,08	2,97
CuO, Az^2O^5, Aq.....	30,53	2,86	3,08	2,97
CuO, Az^2O^5, Aq.....	30,53	2,86	3,08	2,97
$CuCl^2$.....	16,72	2,81	3,02	2,91
$CuCl^2$.....	16,72	2,84	3,05	2,94
$CuCl^2$.....	16,72	2,80	3,01	2,90
CuO, A, H^2O.....	24,87	3,08	3,30	3,18
$CuO, \overline{A}, H^2O$.....	24,87	3,02	3,25	3,12
$CuO, \overline{A}, H^2O$.....	24,87	3,06	3,29	3,16

Le sulfate et le chloride ont été pesés à l'état anhydre. Le nitrate a été pris à l'état de cristaux humides, et leur composition déterminée par la calcination, 8,73 grains donnant 2,83 grains d'oxyde par calcination. Le résultat obtenu avec l'acétate indiquant un petit excès de chaleur, j'étais désireux de découvrir si l'on pourrait l'attribuer à quelque particularité du précipité ou de la composition du sel. Le précipité obtenu dans la première expérience, recueilli avec soin, pesait 10,01 grains, ou 1 pour 100 de plus que la théorie ne l'indiquait; ce qui, en admettant la présence d'un égal excès de potasse, n'avait pu produire qu'une erreur de 0°,03. 9,40 grains des cristaux employés dans la dernière expérience, traités par l'acide nitrique et ensuite calcinés, ont laissé 3,74 grains d'oxyde, ce qui est exactement le résultat indiqué par la théorie. Il paraîtrait donc, d'après ces expériences, que l'acétate de cuivre, décomposé par la potasse, dégage environ un cinquantième de plus de chaleur que les autres sels de cuivre.

Sels d'argent.

Je n'ai examiné que le nitrate, et l'expérience fut faite dans le but de déterminer le rang de l'oxyde d'argent comme base thermique. L'équivalent entier 42,48 grains, décomposé par la potasse, donna 3°,88, ou 4°,17 rapporté au liquide résultant, ou 3°,95 par rapport à l'eau. Deux expériences semblables, faites avec un demi-équivalent, donnèrent des résultats à peu près pareils, c'est-à-dire 3°,90 et 3°,94, toutes corrections faites, et les résultats définitifs doublés pour les ramener au type ordinaire.

Sels de sesquioxyde de fer.

Les bases que nous avons examinées jusqu'à présent sont toutes de la forme MO. Il était important de voir jusqu'à quel point le même principe s'appliquerait aux bases de la forme M^2O^3. Les sels de sesquioxyde de fer paraissaient les plus propres à ces expériences, mais il est difficile de se les procurer à l'état neutre. La manière la plus certaine d'arriver à ce but consiste à faire passer jusqu'à saturation un courant de chlore gazeux dans des dissolutions de sels de protoxyde, et à chasser ensuite par la chaleur l'excès de gaz. De cette manière, on peut facilement se procurer une dissolution de sesquichlorure au moyen du protochlorure, et un mélange de sulfate de sesquioxyde et de sesquichlorure au moyen de sulfate de protoxyde; mais, comme les sesquicomposés résultants exigent, pour être décomposés, une demi-fois plus de potasse que les proto-composés dont ils dérivent, il est nécessaire, pour conserver la quantité normale de potasse, de ne prendre que les deux tiers de 1 équivalent de ces derniers. On a trouvé ainsi que 16,40 de protochlorure de fer cristallisé, convertis en sesquichlorure et décomposés par la potasse, donnaient, dans diverses expériences, 3°,83, 3°,75 et 3°,74, ce qui, toutes corrections faites, correspond à 3°,97, 3°,89 et 3°,88. 23 grains de

sulfate de protoxyde, traités de la même manière, ont donné 4°,09, 4°,11 et 4°,12, correspondant à 4°,25, 4°,27 et 4°,38.

Ces résultats, bien qu'ils ne soient pas identiques, offrent une approximation assez restreinte, surtout si l'on considère l'incertitude de la composition primitive des sels cristallisés, et la difficulté d'expulser, sans décomposition, tout l'excès du chlore.

Une autre circonstance, dont l'influence est difficile à apprécier, mais qui tend à modifier ces résultats, c'est que le précipité obtenu contient toujours de la potasse unie au sesquioxyde hydraté par une affinité si énergique, que l'action de l'eau, même bouillante, n'opère qu'une séparation partielle. Il est très-probable que ce phénomène peut se produire à différents degrés avec des sels différents, et peut dès lors devenir une cause de différences dans les effets thermiques.

En passant en revue les résultats précédents, on observera qu'il existe la plus grande uniformité dans les changements thermiques obtenus par la substitution de la potasse à la place de la base des sels de la même base; tandis que dans les sels de bases différents, ces changements varient depuis — 0°,34 jusqu'à + 4°,28. Il est vrai que, dans quelques cas, il se manifeste de légères différences qui troublent un peu l'uniformité des résultats que nous venons de rappeler; mais ces différences, je le crois, sont généralement du même ordre que celles qu'on rencontre dans les réactions chimiques. Il est indispensable, pour la parfaite uniformité des résultats, d'employer des équivalents exacts de sel et de base, et d'obtenir une substitution complète; mais ces conditions peuvent rarement être tout à fait remplies. Il est important, néanmoins, de reconnaître que, sauf une ou deux exceptions, les différences observées sont dans le sens indiqué par la théorie.

C'est chose bien connue que la difficulté d'obtenir beau-

coup de sels métalliques dans une condition de parfaite neutralité et dans un état de composition bien définie ; et, dans le cas de composés déliquescents, on peut rarement employer avec avantage une analyse séparée d'un échantillon du sel employé. La nature variable du précipité, provenant de substitutions imparfaites, est encore une source fertile de divergences dans les résultats, et la tendance à cette imperfection de substitution est encore favorisée par la nécessité où l'on se trouve de faire toutes les expériences sans aucune application de chaleur extérieure. La formation d'un sous-sel produit moins de chaleur que la précipitation de l'oxyde hydraté correspondant, par la raison toute simple que, dans dans le premier cas, il n'y a eu qu'une substitution incomplète. Nous en avons déjà cité un exemple remarquable dans l'action de la potasse sur l'acétate de zinc, pour laquelle il a été clairement démontré que la grande anomalie qu'on observe relativement au développement ordinaire de chaleur vient de ce que le précipité est un sous-sel.

La même cause, sans aucun doute, altère souvent l'exactitude du résultat dans d'autres cas où il ne se forme qu'une petite quantité de sous-sel. Dans d'autres exemples, une partie de la base primitive reste encore dans la dissolution ; dans d'autres, au contraire, une partie de la base substituée est entraînée par le précipité.

Lorsque nous prenons en considération toutes ces sources d'erreur, les nombreux exemples de parfaite concordance, comparés au petit nombre de déviations, paraissent nous permettre d'établir avec assez de certitude la loi générale de l'égalité de chaleur de substitution pour les sels de même base. On pourrait faire remarquer, en passant, que l'exactitude de ce principe ne serait en aucune façon modifiée, quelque manière de voir que l'on adoptât relativement au véritable changement qui se produit quand une base en déplace une autre.

Que l'on considère le résultat final comme provenant de

la substitution pure et simple d'une base à la place d'une autre, ou comme le résultat d'une série de transformations chimiques distinctes, produisant chacune un certain effet thermique, les faits généraux que nous venons d'établir n'en seront pas moins rigoureusement vrais.

La séparation de beaucoup de bases sous forme solide tendra donc ordinairement à produire de la chaleur, et, comme celle-ci variera pour différentes bases, les nombres qu'on obtiendra pour les bases insolubles ne peuvent être exactement comparés entre eux. La quantité de chaleur latente due à la précipitation est inconnue; mais elle doit être la même toutes les fois que le même précipité se forme. La correction que cette circonstance nécessite sera donc une quantité constante pour les sels d'une même base, et ne pourrait altérer l'égalité des groupes de nombres inscrits dans les tableaux qui précèdent. Observons encore, et cette remarque est importante, que malgré la chaleur due à la formation des précipités, on trouve une diminution de température quand la potasse se substitue à la chaux ou à la magnésie.

Au premier abord, ce dernier fait semble prouver que la potasse est une base d'un pouvoir thermique moindre que celui de la chaux ou de la magnésie; mais un examen plus attentif nous montrera qu'il est au moins prématuré de tirer une telle conclusion. On doit se rappeler que nous connaissons bien imparfaitement toutes les transformations chimiques qui accompagnent les substitutions. Nous savons que la base substituée existait à l'état d'hydrate avant le mélange; et qu'après le mélange, la base déplacée est aussi obtenue dans le même état; mais nous n'avons aucun moyen de découvrir avec certitude à quel état se trouvent ces bases dans leurs dissolutions ou leurs combinaisons neutres. Si nous admettons qu'elles y sont à l'état d'hydrates, les nombres donnés précédemment seront l'expression exacte de la chaleur dégagée par les substitutions chimiques. Mais

si nous supposons que la potasse se sépare de la combinaison avec l'eau, tandis que la chaux se combine avec l'eau pendant les expériences, ces nombres seront alors le résultat général d'une série de changements compliqués. On pourrait encore faire d'autres hypothèses, mais nous ne pouvons démontrer la vérité d'aucune d'elles. Un seul point est hors de doute; quels que soient ces changements inconnus, ils seront exactement les mêmes lorsque les bases employées seront les mêmes. D'où il résulte que les expériences qui précèdent suffisent pour prouver qu'avec les mêmes bases, la quantité de chaleur développée par les substitutions basiques est toujours la même, bien que les nombres qui la représentent ne soient pas l'expression complète du changement de température dû à cette action.

Parmi les circonstances auxquelles on pourrait peut-être supposer de l'influence sur ces résultats, se trouvent les changements de température dus à la dissolution dans l'eau des composés salins qui prennent naissance (ces changements de température ont été étudiés récemment par M. Graham). Mais, bien qu'il soit incontestable que le sel qui reste en dissolution après la substitution diffère de celui qui s'y trouvait auparavant, on doit remarquer aussi qu'aucun des deux sels n'a pris l'état solide pendant l'opération, et que les changements de température en question dépendent nécessairement de cette condition. Aussi, j'admets volontiers que les effets thermiques qui se produisent pendant les dissolutions ne sont nullement mis en jeu dans le cours de ces expériences.

On trouvera que le même principe général comprend à peu près tous les résultats thermiques que j'ai précédemment décrits comme provenant de l'action réciproque de bases et d'acides dilués, et de l'action de ces deux classes de composés sur des dissolutions de sels neutres. Dans les cas où la même base déplaçait l'eau d'une de ses combinaisons avec les acides, la quantité de chaleur développée était

à peu près (mais non tout à fait) la même. Lorsqu'au contraire il n'y avait pas de substitution basique, la variation de température était ou nulle ou très-faible. Comme exemple de cette dernière classe de faits, je puis citer l'absence de variation de température, lors du mélange d'une dissolution d'un sel neutre et d'un acide hydraté capable d'entrer en combinaison pour former un sel acide ou un sel double. M. Graham, il est vrai, a observé dernièrement, dans la formation de certains sulfates acides, une diminution de température; mais les variations de température ainsi produites sont d'une très-faible quantité, comparées à celles qui proviennent des substitutions basiques.

Il est difficile de prouver qu'il y a réellement combinaison lorsqu'on mêle des dissolutions contenant les éléments immédiats d'un sel acide ou d'un sel double; mais, en étudiant le sujet autant qu'il m'a été donné de le faire, j'ai cru reconnaître que les propriétés thermiques des dissolutions ainsi formées sont identiques avec celles des dissolutions préparées en dissolvant dans l'eau le sel acide ou le sel double. Si, par exemple, nous préparons des dissolutions de bioxalate et de quadroxalate de potasse, et si nous ajoutons la quantité de potasse exactement nécessaire pour la neutralisation, nous obtiendrons la quantité de chaleur ordinairement due à la substitution de la potasse à la place de l'eau.

J'ai démontré, dans mon premier travail, qu'il y a développement d'une quantité définie de chaleur lorsqu'on mêle avec une dissolution contenant 1 équivalent additionnel de base des dissolutions de phosphates et d'arséniates alcalins ordinaires; tandis qu'on n'aperçoit aucun changement de température lorsqu'on traite de la même manière une dissolution de pyrophosphate de soude. M. Graham a démontré que, dans le premier cas, 1 atome d'eau basique est déplacé par 1 atome d'alcali; dans le dernier cas, il n'y a pas d'eau basique.

Dans les observations précédentes on avait admis que si, pendant l'union de deux substances, il se produit un dégagement d'une certaine quantité définie de chaleur, il devra se produire, pendant leur séparation, l'absorption de la même quantité de chaleur. Bien que cette proportion paraisse, à priori, très-probable, elle a besoin d'être démontrée par une expérience directe, et elle nous fournira, si elle est vraie, une vérification importante de nos résultats. Les réactions que nous venons de décrire nous mettent en état de décider ce point par l'expérience dans un groupe de cas particuliers. En effet, si nous prenons trois bases, telles que la potasse, l'oxyde de cuivre et l'eau, capables de se déplacer mutuellement dans l'ordre qui vient d'être indiqué, et si nous mesurons la variation de température produite pendant le déplacement mutuel de la première et de la seconde, de la première et de la troisième, de la seconde et de la troisième bases, alors la variation de température due à la première substitution sera la différence entre les variations de température produites par les deux dernières. Quelques exemples éclairciront ce point important.

Les nombres qui expriment la quantité de chaleur développée pendant la décomposition du nitrate d'eau par la potasse et par la chaux sont respectivement 6°,76 et 7°,20. La différence de ces nombres est — 0°,44, qui indique un abaissement de température pour la substitution de la première base à la dernière. Nous avons trouvé plus haut — 0°,37 pour le résultat de l'expérience directe.

Dans cet exemple et dans les suivants, on n'a corrigé les températures que de l'influence des vases, parce que je n'avais pas déterminé les chaleurs spécifiques des dissolutions métalliques; mais l'erreur qui en résulte est tout à fait insignifiante.

On a trouvé, pour la chaleur produite dans deux expériences dans lesquelles on a décomposé du sulfate d'eau par la potasse, les nombres 7°,24 et 7°,22; la décomposition

du même sulfate par l'ammoniaque a donné, dans trois essais différents, 6°,40, 6°,53 et 6°,51. La différence des moyennes de ces nombres est + 0°,74. L'expérience directe a donné dans une expérience + 0°,75, et dans une autre + 0°,78.

Le nombre correspondant qui exprime la chaleur dégagée pendant la substitution de l'oxyde de zinc à l'eau dans le sulfate d'eau, est 5°,40 qui, retranché de 7°,22, donne 1°,82 pour la chaleur due au déplacement de l'oxyde de zinc par la potasse. L'expérience directe donne 1°,87.

On a fait deux expériences pour déterminer la chaleur provenant de la substitution comme base de l'oxyde de cuivre à l'eau dans le nitrate d'eau. Dans l'une de ces expériences, on a employé l'oxyde hydraté; dans l'autre, l'oxyde anhydre obtenu par précipitation d'une dissolution chaude de sulfate de cuivre au moyen de la potasse. Les résultats présentèrent le plus parfait accord : 3°,52 et 3°,53. Retranchant de 6°,76 la moyenne de ces nombres, nous trouvons 3°,23 pour l'expression de la chaleur due à la substitution de la potasse à l'oxyde de cuivre. On a trouvé 3°,08 par l'expérience directe.

On ne saurait faire une comparaison semblable pour les sels de magnésie ou de plomb, parce que la précipitation de leurs dissolutions par la potasse ne donne lieu qu'à une substitution imparfaite.

Si nous comparons de la même manière les autres résultats contenus dans le Mémoire précédent, nous trouverons que les différences entre la théorie et l'expérience excèdent rarement 0°,3, approximation assez grande si l'on considère combien était défectueuse la méthode expérimentale employée primitivement, et combien il était difficile d'obtenir des résultats exacts avec les bases insolubles.

On doit remarquer aussi qu'il n'existe pas de différence notable dans la chaleur développée pendant la dissolution des oxydes de zinc et de cuivre, suivant qu'ils sont anhydres

ou à l'état d'hydrates, ce qui tient probablement à ce que la chaleur due à la combinaison de ces bases avec l'eau n'est pas considérable.

Les expériences précédentes me paraissent suffisantes pour établir l'exactitude du principe général que nous avons posé au commencement de ce Mémoire, que lorsqu'une base en déplace une autre de ses combinaisons neutres (tout étant pris à l'état de solution diluée), la quantité de chaleur est toujours la même avec les mêmes bases, mais généralement différente avec différentes bases. Les faibles écarts que l'on observe dans le cas des bases ordinaires sont du même ordre de grandeur que ceux que l'on remarque dans d'autres recherches où la chaleur joue un rôle; et j'ai indiqué plusieurs des circonstances qui peuvent jusqu'à un certain point rendre compte de quelques-uns de ces écarts.

Les résultats obtenus pendant la décomposition des sels d'eau présentent des anomalies plus remarquables, ainsi que je l'ai fait remarquer précédemment. Parmi ces anomalies, le grand développement de chaleur qui se produit pendant la neutralisation de l'acide sulfurique dilué par les dissolutions alcalines mérite une mention particulière, et demeure encore inexpliqué. J'ai rapporté en partie à leurs causes les anomalies que présentent l'oxyde de mercure et l'acide cyanhydrique. Quant aux autres résultats, ils s'accordent entre eux d'une manière trop approchée pour laisser douter en aucune façon que le même principe s'applique à la décomposition des sels d'eau tout aussi bien qu'à la décomposition des sels des autres bases.

Je n'ai pu trouver aucune relation entre les quantités de chaleur développées, telles qu'elles sont données par l'expérience, et d'autres propriétés des bases. Dans le tableau qui suit, j'ai disposé les bases examinées dans ce travail dans l'ordre de leurs résultats thermiques, en mettant en regard de chacune le nombre qui exprime la variation de température qui se produit, lorsque les sels sont décomposés par la

potasse :

Ca O.....	— 0°36	Zn O....	+ 1°74
Ba O.....	0,00	Hg O....	+ 1,86
Sr O.....	0,00	Pb O....	+ 2,82 + x
Na O.....	+ 0,08	Cu O....	+ 3,00
Ad H^4 O..	+ 0,74	Ag O....	+ 3,93
Mn O....	+ 1,07	$Fe^{\frac{1}{2}}$ O...	+ 4,09
Fe O.....	+ 1,60		

NOTE SUPPLÉMENTAIRE SUR LA DÉTERMINATION DES CHALEURS SPÉCIFIQUES DE QUELQUES LIQUIDES ;

PAR M. LE Dr THOMAS ANDREWS.

La détermination exacte des chaleurs spécifiques des liquides est d'une telle importance, dans toutes les recherches qui se rapportent à la chaleur de combinaison, que j'ai fait quelques efforts pour introduire plus d'exactitude et de simplicité dans les méthodes employées jusqu'à ce jour pour ce genre de détermination. Le procédé que je vais décrire est une modification de celui que M. Regnault a employé dans ses excellentes recherches sur les chaleurs spécifiques des corps simples et des corps composés. Je dois aussi au même savant, dont l'exactitude est bien reconnue, la connaissance des plus importantes précautions qu'on doit prendre dans des recherches de cette nature.

Le principe général de la méthode que je vais indiquer consiste à comparer les accroissements de température produits par le refroidissement d'un corps chaud plongé dans l'eau et dans le liquide à examiner; mais, au lieu de prendre, comme on le fait ordinairement, une sphère de métal échauffée, dont la température, au moment de l'immersion, ne peut-être connue avec une précision rigoureuse, je me suis servi d'un thermomètre à gros réservoir, disposé de telle sorte que le mercure ne montait dans la tige que lorsqu'il était porté à la température voisine du point d'ébullition de l'eau. Le réservoir cylindrique avait environ

2 pouces de long (1) et $\frac{1}{2}$ pouce de diamètre. Un trait était marqué sur le point de la tige qui correspond à 201 degrés Fahr., et ce point se trouvait à environ 1 $\frac{1}{2}$ pouce du réservoir. Cet instrument est chauffé très-facilement au moyen d'une disposition très-simple, jusqu'à ce que le mercure s'élève au-dessus du trait.

La première chose à faire, c'est de déterminer exactement la valeur en eau du réservoir et de la petite portion de tige adjacente. Pour y parvenir, on met un poids connu d'eau dans un vase cylindrique de laiton mince suspendu dans un vase plus large de fer-blanc. Un thermomètre très-sensible, à long réservoir cylindrique (capable de laisser lire facilement $\frac{1}{50}$ de degré), est suspendu dans l'eau, et le tout est disposé de telle sorte que la température initiale du fluide soit d'environ 5 degrés au-dessous de celle de l'air ambiant.

L'observateur, après avoir agité préalablement avec un très-petit agitateur de verre l'eau du vase de laiton, lit à haute voix la température à un aide qui l'inscrit et qui prend en même temps note de l'heure. L'observateur retire alors de l'appareil à réchauffer le gros thermomètre, dont l'influence perturbatrice est soigneusement interceptée par un écran de bois, et après l'avoir soutenu à une distance convenable de l'eau et surveillé le mouvement descendant du mercure, l'immerge au moment juste où le liquide arrive au trait; le moment de l'immersion est noté, et le tout est agité doucement dans le liquide pendant 3 $\frac{1}{2}$ minutes. Comme la température de ce dernier a toujours atteint alors son maximum, on observe de nouveau le petit thermomètre. On n'a jamais vu la température finale s'élever de plus de 2 degrés au-dessus de celle de l'air.

Lorsque toutes ces conditions sont complétement remplies, les corrections relatives à l'influence échauffante ou refroidissante de l'air sont très-minimes; elles ne doivent

(1) Le pouce anglais vaut $25^{mm},4$.

cependant pas être négligées. On a trouvé $0^{o},01$ pour la valeur de l'échauffement par minute pour chaque degré d'abaissement; et comme il s'écoulait ordinairement de 12 à 20 secondes entre l'observation de la température initiale et le moment de l'immersion du thermomètre échauffé, il était très-facile de faire la correction relative à cette période de l'observation. On a supposé que, pendant la minute qui suit l'immersion, le gain par échauffement et la perte par refroidissement se contre-balançaient; la correction pour les $2\frac{1}{2}$ dernières minutes a été faite dans l'hypothèse, que le liquide avait pendant toute cette période la température finale maxima. On a trouvé que la valeur du refroidissement, pour chaque degré d'excès, s'élevait à environ $0^{o},012$ par minute; le liquide était maintenu constamment en agitation.

Connaissant le poids de l'eau, la valeur en eau des différentes parties de l'appareil, le gain de température de l'eau et la perte éprouvée par l'instrument, nous possédons toutes les données nécessaires pour calculer la valeur thermique en eau de ce dernier.

En répétant la même expérience avec un égal volume du liquide dont on cherchait la chaleur spécifique, on obtenait la valeur thermique du même instrument en liquide. De ces valeurs on peut déduire par le calcul la chaleur spécifique cherchée. On prend un égal volume de liquide pour que l'instrument soit immergé dans tous les cas à la même profondeur, et par une raison semblable, il doit toujours être introduit dans le liquide perpendiculairement, et maintenu dans cette position pendant l'agitation. Avant de calculer le résultat final, il est nécessaire d'en obtenir un approché pour trouver la valeur thermique en liquide du vase de laiton, etc. Dans le procédé actuel il est facile d'y parvenir sans craindre d'erreur sensible. Si la chaleur spécifique du liquide diffère considérablement de celle de l'eau, on devra modifier aussi la correction relative à l'influence échauffante ou refroidissante de l'air environnant.

Les poids des différentes parties de l'appareil, et leur va-

leur en eau sont les suivants :

Mercure contenu dans le réservoir du thermomètre qui servait à mesurer les accroissements de température.... $300^{gr} \times 0{,}033$	9,9
Verre du réservoir et de la portion de tige immergée $24^{gr} \times 0{,}14$	3,3
Agitateur de verre, $20^{gr} \times 0{,}14$	2,8
Vase de laiton... $420^{gr} \times 0{,}094$	39,5
Valeur en eau de l'appareil entier.....	55,5

La valeur de l'appareil entier en fonction des dissolutions suivantes est 57 grains. Maintenant si nous appelons

D, la différence entre 201 degrés et la température finale du liquide, ou le nombre de degrés de chaleur perdus par l'instrument;

e, l'excès de la température finale sur celle de l'air;

I, l'accroissement de température observé;

I^c, l'accroissement corrigé;

F, le poids du fluide;

Vss, la valeur de l'appareil en fonction du liquide;

X, la valeur de l'instrument en fonction du liquide, nous trouvons :

Avec l'eau distillée.

	I.	II.	III.	IV.	V.
D.....	132°0	131°7	132°8	132°5	132°8
e.....	1,1	0,3	0,4	1,4	2,2
I.....	6,38	6,45	6,46	6,40	6,40
I^c.....	6,39	6,44	6,45	6,43	6,45
F.....	1234,5	1234,5	1234,5	1234,5	1234,5
Vss....	55,5	55,5	55,5	55,5	55,5
X.....	62,45	62,60	62,65	62,60	62,65

Moyenne valeur en eau.... 62,59

Dissolution de sulfate de potasse (100 parties contenaient 2,18 de sel).

	I.	II.	III.
D.....	131°8	132°2	132°4
e.....	1,3	1,1	1,0
I.....	6,38	6,42	6,45
I^c.....	6,41	6,43	6,46
F.....	1264,5	1264,5	1264,5
Vss...	57,0	57,0	57,0
X.....	64,27	64,28	64,48

Moyenne valeur en fonction de la dissolution... 64,34

Chaleur spécifique du liquide, 0,973.

Dissolution de nitrate de potasse (100 parties contenaient 2,53 de sel).

	I.	II.	III.
D.....	135°8	135°5	135,7
e.....	1,11	1,4	1,0
I.....	6,59	6,56	6,57
Ic.....	6,60	6,59	6,58
F.....	1264,5	1264,5	1264,5
Vss...	57,0	57,0	57,0
X.....	64,23	64,27	64,08

Moyenne valeur en fonction de la dissolution... 64,19

Chaleur spécifique du liquide, 0,975.

Dissolution de chlorure de potassium (contenant 1,86 pour 100 de sel).

	I.	II.	III.	IV.
D.....	132°8	132°4	132°3	132°4
e.....	1,6	1,6	1,6	1,6
I.....	6,45	6,43	6,42	6,43
Ic.....	6,48	6,46	6,45	6,46
F.....	1264,5	1264,5	1264,5	1264,5
Vss.....	57,0	57,0	57,0	57,0
X.....	64,48	64,48	64,43	64,48

Moyenne valeur en fonction de la dissolution... 64,47

Chaleur spécifique du liquide, 0,971.

Dissolution d'acétate de potasse (contenant 2,45 pour 100 de sel).

	I.	II.	III.
D.....	133°5	132°9	133°1
e.....	1,8	2,1	1,8
I.....	6,46	6,44	6,46
Ic.....	6,50	6,49	6,50
F.....	1264,5	1264,5	1264,5
Vss...	57,0	57,0	57,0
X.....	64,34	64,53	64,54

Moyenne valeur en fonction du liquide... 64,47

Chaleur spécifique du liquide, 0,971.

ANALYSE DE LA HERSCHELITE;

PAR M. A. DAMOUR.

La herschelite, minéral dédié à M. Herschel, est encore classée, dans les collections, parmi les substances peu connues. Quelques essais avaient permis autrefois à M. Wollaston d'y constater la présence de la silice, de l'alumine et de la potasse; mais, jusqu'à ce jour, aucune analyse régulière n'établissant sa composition, il était impossible de décider si ce minéral devait constituer une espèce à part. M. Scacchi, directeur du Musée minéralogique à l'Université de Naples, ayant eu l'obligeance de me faire parvenir récemment des morceaux très-purs de herschelite, m'a ainsi procuré les moyens d'entreprendre l'analyse et d'étudier les principaux caractères de cette substance.

Les échantillons mis à ma disposition se présentent en cristaux groupés confusément, à la manière de la *prehnite*, dans les cavités d'une lave altérée des environs d'Aci-Reale en Sicile; ils sont associés à une autre substance en petits mamelons blancs rayonnés, qui a reçu le nom de *phillipsite*.

La herschelite est incolore et transparente; quelquefois sa surface est altérée, et dans ce cas, sa couleur est d'un blanc pur. Sa forme a été observée, il y a plusieurs années, par M. Lévy; suivant ce minéralogiste, elle dérive d'un prisme hexagonal régulier: les cristaux sont des dodécaèdres bi-pyramidés basés. L'inclinaison de la base sur les faces de la pyramide est de 132 degrés environ. L'inclinaison des faces adjacentes de la pyramide est de 124°,45.

Ce minéral est fragile; sa cassure est vitreuse et ne m'a présenté aucune apparence de clivages.

Il raye le verre, mais difficilement.

J'ai trouvé sa pesanteur spécifique égale à 2,06.

Il absorbe et perd facilement une certaine proportion d'eau hygroscopique : 1^{gr},40 réduits en poudre grossière et préalablement séchés dans le vide, au-dessus d'une couche de ponce humectée d'acide sulfurique, ont absorbé à l'air, dans l'espace d'un quart d'heure, 0^{gr},007 d'humidité; au bout de trois heures, le minéral en avait absorbé 0^{gr},025.

Chauffée dans le matras, cette substance laisse dégager beaucoup d'eau.

A la flamme du chalumeau, elle blanchit en perdant sa transparence et fond lentement en émail blanc de lait.

Les acides l'attaquent très-facilement, même après qu'elle a été calcinée ; ils laissent un résidu de silice.

La potasse liquide, concentrée et bouillante, dissout également la herschelite réduite en poudre très-fine ; si l'on abandonne cette dissolution au contact de l'air, il s'y forme, après quelque temps, un dépôt gélatineux de silicate d'alumine et de potasse.

Après un essai préliminaire qui m'a permis de reconnaître, dans ce minéral, la présence de la silice, de l'alumine, de la soude, de la potasse et d'une grande proportion d'eau, j'en ai fait deux analyses : l'une sur 0^{gr},6530, l'autre sur 0^{gr},5920.

Analyse.

La calcination ne détruisant pas la solubilité du minéral dans les acides, j'ai commencé par le dosage de l'eau.

La matière, réduite en poudre fine et desséchée dans le vide, a été pesée et introduite dans un petit creuset de platine que j'ai placé dans un creuset plus grand. Le tout a été mis en équilibre sur le plateau de la balance, et remis dans le vide, au-dessus d'une couche d'acide sulfurique concentré. Au bout de vingt-quatre heures, j'ai équilibré de nouveau, puis j'ai fait rougir fortement les creusets à la flamme d'un éolipyle à alcool. La différence de poids observée après cette calcination correspondait à la propor-

tion d'eau contenue dans le minéral. La matière calcinée était légèrement resserrée au fond du petit creuset, et aucune parcelle ne m'a paru avoir été entraînée par le dégagement de l'eau.

J'ai attaqué ensuite cette matière par l'acide chlorhydrique étendu. La décomposition s'est opérée régulièrement ; la silice a été séparée suivant la méthode habituelle; après son dosage, elle s'est laissé dissoudre complétement dans la potasse liquide, chaude.

La liqueur acide séparée de la silice a été saturée d'ammoniaque ; il s'est précipité de l'alumine que j'ai redissoute et précipitée de nouveau pour l'obtenir plus complétement dégagée d'un peu de chaux qu'elle avait pu entraîner.

La liqueur séparée de l'alumine contenait une faible quantité de chaux que j'ai précipitée par l'oxalate d'ammoniaque.

Pour doser la soude et la potasse, j'ai évaporé à siccité la liqueur filtrée et j'ai pesé le résidu salin, après l'avoir chauffé au rouge. Il ne contenait plus alors que des chlorures sodique et potassique. J'ai dosé la potasse, au moyen du chlorure platinique, et j'ai eu, par différence, la proportion de chlorure sodique correspondant à la quantité de soude contenue dans le minéral.

J'ai trouvé par cette méthode :

Première analyse.

$0^{gr},6530$ ont donné :

		En 10000^{gr}.	Oxygène.		Rapport.
Silice.....	0,3095	0,4739		0,2462	8
Alumine.....	0,1365	0,2090		0,0976	3
Soude.....	0,0544	0,0833	0,0213		
Potasse.....	0,0287	0,0439	0,0074	0,0298	1
Chaux.....	0,0023	0,0038	0,0011		
Eau.....	0,1165	0,1784		0,1585	5
	0,6479	0,9923			

Seconde analyse.

$0^{gr},5920$ ont donné :

		En 10000mes.	Oxygène.		Rapport.
Silice.....	0,2810	0,4746		0,2465	8
Alumine.....	0,1195	0,2018		0,0942	3
Soude.....	0,0554	0,0935	0,0239	0,0316	1
Potasse.....	0,0247	0,0417	0,0070		
Chaux.....	0,0015	0,0025	0,0007		
Eau.....	0,1045	0,1765		0,1568	5
	0,5866	0,9906			

Ces résultats peuvent être reproduits par la formule

$$(\dot{N}, \dot{K}, \dot{Ca})^3\,\ddot{S}i^2 + 3\,\ddot{A}l\ddot{S}i^2 + 15\,\dot{H}.$$

Le calcul donnerait :

		En 10000mes.
8 atomes de silice....	4618	0,4910
3 atomes d'alumine..	1927	0,2050
3 atomes de soude...	1172	0,1247
15 atomes d'eau.....	1687	0,1793
	9404	1,0000

La composition de cette substance me paraît identique à celle du minéral déjà classé sous le nom d'*hydrolite*. A ce caractère important viennent encore s'ajouter ceux que l'on tire de la forme, de la pesanteur, de la dureté et de la fusibilité de ces minéraux. Je crois donc que tout s'accorde pour motiver leur réunion en une seule espèce qui prendrait place auprès de la *chabasie*, sous la formule générale

$$\dot{R}^3\,\ddot{S}i^2 + 3\,\ddot{R}\,\ddot{S}i^2 + 15\,\dot{H}.$$

Dans la *chabasie*, $\dot{R}$ représente la chaux; dans la *herschelite* ou l'*hydrolite*, $\dot{R}$ représente la soude et la potasse.

Les minéralogistes ont souvent regretté que des substances sans caractères définis, étant dédiées à des savants illustres, soient ainsi par avance décorées d'un nom qu'elles doivent perdre, dès que leur nature est mieux connue. Le minéral qui fait l'objet de cette Notice montre encore combien il serait préférable d'attendre les résultats de l'ana-

lyse, avant d'introduire des noms nouveaux dans la classification. Toutefois, d'après ce qui précède, si l'on admet que la *herschelite* et l'*hydrolite* ne forment qu'une seule et même espèce, ne pourrait-on pas maintenir le nom de *herschelite* et supprimer celui d'*hydrolite*, qui a l'inconvénient d'annoncer une propriété commune à un très-grand nombre d'espèces minérales? Je soumets cette proposition aux minéralogistes.

ADDITION AU MÉMOIRE SUR LE DÉGAGEMENT DE LA CHALEUR PAR LES COURANTS ÉLECTRIQUES.

(Inséré dans les *Annales de Chimie et de Physique*, tome IX, page 21, 1843.)

PAR M. EDMOND BECQUEREL.

Dans les *Annales de Chimie et de Physique*, tome IX, 3e série, page 21, et dans les *Archives de l'Électricité*, j'ai publié un Mémoire ayant pour titre : *Des lois de dégagement de la chaleur pendant le passage des courants électriques à travers les corps solides et liquides*. Je me propose, dans cette Note, de rectifier l'emploi d'une formule qui exprime la conductibilité, et de déterminer rigoureusement les pouvoirs conducteurs des spirales qui m'ont servi dans ce travail, afin de constater, comme je l'avais annoncé, si, pour une même intensité d'électricité, la quantité de chaleur dégagée est en raison inverse de la conductibilité. J'ai prouvé, indépendamment de la conductibilité, que la quantité de chaleur dégagée, par suite du passage de l'électricité, dans un fil métallique, est proportionnelle au carré de la quantité d'électricité qui passe, mesurée par les gaz provenant de la décomposition de l'eau dans un voltaïmètre. J'ai montré, en outre, qu'en transmettant un courant à travers une solution saline, lorsqu'il se reforme à chaque

instant au pôle positif la même quantité de matière saline que celle qui est décomposée par l'action du courant (exemple, solution de sulfate de cuivre et lame positive de cuivre), la quantité de chaleur dégagée par le passage du courant suit la même loi. Mais si l'on fait usage d'eau acidulée ou d'un liquide qui ne rentre pas dans les conditions précédentes, alors il n'en est plus de même.

Pour trouver la résistance à la conductibilité des circuits, c'est-à-dire un nombre qui soit inversement proportionnel au pouvoir conducteur, j'avais divisé le courant en deux circuits, dans chacun desquels se trouvait un voltamètre; de sorte que tout étant identique de chaque côté, les gaz se dégageaient en même proportion. Mais, en introduisant le fil à essayer dans un des circuits, alors leur conductibilité n'étant plus la même, les quantités de gaz dégagé dans les deux voltamètres étaient différentes.

En nommant P la quantité de gaz dégagé du côté où n'est pas le fil additionnel, et p celle qui est produite de l'autre côté, on a

$$\frac{P}{p} = \frac{L + x}{L},$$

L étant la longueur du fil de cuivre correspondant à chacun des deux circuits séparés, y compris le voltamètre, et x la longueur du même fil de cuivre qui exprime la résistance du fil que l'on essaye.

De là, on déduit immédiatement

$$(a) \qquad \frac{x}{L} = \frac{P}{p} - 1.$$

Voilà ce qui aurait lieu si la conductibilité des deux circuits était invariable; mais le pouvoir conducteur de l'eau acidulée change avec l'intensité du courant, de sorte que L n'est pas une constante. On a donc réellement

$$(2) \qquad \frac{P}{p} = \frac{L + x + Z}{L + z},$$

Z et z étant deux variables dépendant des intensités p et P. Les formules (m) et (n), que j'ai données dans le Mémoire, sont exactes; mais la valeur de $\frac{x}{A}$ ne peut pas donner ce qu'on demande : car c'est la réunion de quatre équations identiques, laquelle ne conduit, en résumé, qu'à la formule précédente (a), ou bien à la valeur moyenne de x, déduite de cette équation et d'une autre analogue

$$\frac{q}{Q}=\frac{L}{L+x},$$

obtenue en changeant le fil x de circuit; c'est-à-dire que cette formule est

$$\frac{x}{L}=\frac{1}{2}\left(\frac{P}{p}+\frac{q}{Q}-2\right).$$

Il n'y aurait que deux cas où la formule (2) pourrait donner lieu à la formule (a); ce seraient les suivants :

1°. Si les électrodes des voltamètres étaient très-près l'un de l'autre, et que Z et z fussent négligeables devant L;

2°. Si l'on avait pour Z des valeurs en raison inverse de l'intensité du courant; car on aurait

$$\frac{P}{p}=\frac{L+x+\frac{A}{p}}{L+\frac{A}{P}},$$

ou

$$1=\frac{(L+x)p+A}{LP+A},$$

c'est-à-dire

$$\frac{x}{L}=\frac{P}{p}-1.$$

Dans les expériences, j'avais fait usage de cette formule (a) pour déterminer les conductibilités, et l'on va voir qu'en comparant les résultats obtenus avec ceux qu'a donnés la méthode ordinaire, on obtient à peu près les mêmes nombres.

A cet effet, j'ai repris les spirales n° 1, n° 2, n° 3, en cuivre et en platine indiquées dans le Mémoire. Le n° 3 s'est cassé, mais j'ai pu avoir près de 3 décimètres de fil intact.

J'ai mis autour d'une boussole des sinus très-exacte exécutée par M. Breguet deux fils de cuivre égaux en longueur. Ayant divisé en deux parties un courant assez énergique pour porter l'aiguille à 90 degrés, j'ai fait passer chacun de ces courants partiels dans les deux fils en sens inverse. Tout étant identique, l'aiguille est restée au zéro; mais, en introduisant une des spirales dans un des circuits, alors l'égalité de conductibilité n'a plus lieu, et l'aiguille est déviée d'un côté ou d'un autre. Alors, si dans l'autre circuit on introduit un fil de cuivre dont on puisse faire varier la longueur jusqu'à ce que l'aiguille revienne au zéro, la longueur du fil de cuivre introduit équivaut, en conductibilité, à la spirale. La meilleure méthode, pour faire varier la longueur du fil de cuivre, est de se servir, comme l'a fait M. Wheatstone, d'un cylindre de cuivre massif sur lequel s'enroule le fil de cuivre, ce dernier pouvant se dérouler sur un cylindre de bois.

En opérant avec soin à l'aide des spirales, j'ai obtenu, en cherchant à combien de tours et de fractions de tours des cylindres correspondaient les fils des spirales:

	Tours.	Division.
Spirale n° 3 en cuivre.....	0	52,5 = 0,525 (*);
Spirale n° 2 en platine.....	3	28,5 = 3,285.

29 centimètres de fil de platine de la spirale n° 1 équivalent à 20 tours $53^{div.},5$, c'est-à-dire que 1 centimètre vaut $0^{tour},708$.

Or, cette spirale n° 1 avait 85 centimètres de fil, et, comme à chaque extrémité $0^{cent},5$ était destiné à l'attacher au fil qui s'introduisait dans le calorimètre, la résistance

(*) Chaque division équivaut à $\frac{1}{100}$ de tour.

est celle qui est due à 84 centimètres ou

$$84 \times 0{,}708 = 59{,}72.$$

Donc, en appelant λ la longueur du fil correspondant à 1 tour de la roue en cuivre, on a

	Résistances.
Spirale n° 1.....	$59{,}72\,\lambda$
Spirale n° 2.....	$3{,}285\,\lambda$
Spirale n° 3.....	$0{,}525\,\lambda$

En mettant ces nombres en regard de ceux que j'ai obtenus pour les quantités de chaleur dégagée dans les spirales pour une intensité de courant égale à 1, on a :

	Quantités de chaleur pour une intensité 1.	Résistance à la conductibilité.	Rapport de la chaleur dégagée à la résistance.
Spirale n° 1.....	3°,143	59,72	0,053
Spirale n° 2.....	0,1864	3,285	0,056
Spirale n° 3.....	0,034	0,525	0,064

On voit que les rapports des quantités de chaleur à la résistance à la conductibilité ne varient que dans de faibles limites.

Si l'on rapproche ces résultats de ceux qui ont été obtenus, dans le Mémoire déjà cité, par la formule (*a*), on a :

		Résistances.	
Deuxième méthode (résultats précédents).....	Spirale n° 1....	59,72	1,000
	Spirale n° 2....	3,285	0,055
	Spirale n° 3....	0,525	0,009
Première méthode, formule (*a*).....	Spirale n° 1....	3,687	1,000
	Spirale n° 2....	0,2005	0,054
	Spirale n° 3....	0,0454	0,012

c'est-à-dire que les nombres que j'avais trouvés par la formule (*a*) sont les mêmes pour les deux premières spirales, et seulement un peu différents pour la troisième spirale de ceux que donne la méthode précédente qui me semble la plus exacte de toutes. Ainsi, non-seulement pour les spirales que j'ai essayées, les quantités de chaleur dégagée sont en raison directe du carré de la quantité d'électricité qui passe dans un temps donné, mais encore sensiblement en raison inverse du pouvoir conducteur.

Quant aux liquides tels que l'eau acidulée, l'acide nitrique, etc., qui donnent lieu à des dégagements de gaz, ou qui ne rentrent pas dans la condition énoncée au commencement de cette Note, la loi est plus compliquée; les nombres que j'ai donnés expriment les quantités de chaleur dégagée par une intensité déterminée de courant: j'ai cru voir, comme je l'ai dit dans le Mémoire, que la chaleur, dégagée ou absorbée par suite des réactions chimiques, entrait dans l'expression de cette quantité de chaleur; mais je reprends, en ce moment, ces derniers résultats sur une plus grande échelle en déterminant avec grand soin les conductibilités des liquides, et, dans quelque temps, je ferai connaître les résultats auxquels je serai parvenu. Je n'ai publié cette Note que pour rectifier ce que j'avais dit touchant l'emploi de la formule (*a*) pour déterminer les résistances.

Je terminerai en signalant une transposition qui doit être faite dans l'expression des longueurs et des sections des fils de la formule (*b*).

Alors, cette formule devient

$$\frac{c}{c'} = \frac{M'}{M}\,\frac{\varsigma'}{\varsigma}\,\frac{\lambda}{\lambda'},$$

au lieu de

$$\frac{c}{c'} = \frac{M'}{M}\,\frac{\varsigma}{\varsigma'}\,\frac{\lambda'}{\lambda},$$

et les nombres, calculés d'après les valeurs de P, p, Q, q,

indiqués dans le tableau page 28, sont :

Substances.	Pouvoir conducteur.	Résistance à la conductibilité.
Argent.....	468	21,4
Cuivre.....	299	33,5
Fer.....	124	80,6
Platine.....	100	10,0

SUR LE POINT D'ÉBULLITION DES HYDROGÈNES CARBONÉS;

PAR M. CHARLES GERHARDT.

Lorsqu'on compare l'équivalent d'un hydrogène carboné avec son point d'ébullition, on est frappé de voir celui-ci s'élever à mesure que l'équivalent s'accroît; cette circonstance devient très-sensible pour les corps dont les équivalents présentent entre eux de grandes différences, mais on y observe quelquefois des anomalies dont voici l'explication. Qu'on prenne deux hydrogènes carbonés renfermant l'un et l'autre le même nombre d'équivalents de carbone dans leur molécule, on verra que celui qui contient le plus d'hydrogène bouillira à la température la plus basse. D'un autre côté, qu'on compare de la même manière deux carbures contenant un même nombre d'équivalents d'hydrogène, mais dont le carbone diffère, le plus carboné aura le point d'ébullition le plus élevé. Exemples :

Point d'ébullition.

Oléène.....	$C^6 H^{12}$	à	55°	(Fremy).
Benzène.....	$C^6 H^6$	à	86	(Mitscherlich).
Amilène....	$C^{10} H^{20}$	à	160	(Cahours).
Naphtalène..	$C^{10} H^8$	à	212	(Laurent).

Oléène.....	$C^8 H^{12}$	à 55	(Fremy).
Cumène.....	$C^9 H^{12}$	à 144	(Cahours et Gerhardt).
Rétinaphtène.	$C^7 H^8$	à 108	(Pelletier et Walter).
Naphtalène..	$C^{10} H^8$	à 212	(Laurent).

Il paraît que le point d'ébullition des hydrogènes carbonés est soumis à une loi fort simple, d'après laquelle il s'élèverait ou s'abaisserait d'un certain nombre de degrés suivant le nombre des équivalents de carbone ou d'hydrogène renfermés dans leur équivalent.

Nous avons réuni dans les deux tableaux suivants quelques hydrogènes carbonés avec l'indication de leur point d'ébullition. D exprime la différence entre les équivalents d'hydrogène de deux carbures, ∂ celle qu'on a constatée entre leurs points d'ébullition ; de même D′ représente la différence relative aux équivalents de carbone, et ∂' celle des points d'ébullition pour le second cas.

PREMIER CAS. — *Hydrogènes carbonés renfermant dans leur molécule le même nombre d'équivalents de carbone.*

FORMULES correspondant à 2 volumes de vapeur.		D	POINTS D'ÉBULLITION.		δ	$\frac{\delta}{D}$
Oléène	$C^6 H^{12}$	6	55°	Fremy	31	— 5°,1
Benzène	$C^6 H^6$		86	Mitscherlich		
Amilène	$C^{10}H^{20}$	12	160	Cahours	52	— 4,3
Naphtalène	$C^{10}H^8$		212	Laurent		
Naphtalène	$C^{10}H^8$	6	212	Laurent	37	— 6,1
Cymène	$C^{10}H^{14}$		175	Cahours et Gerhardt		
Cymène	$C^{10}H^{14}$	2	175	Cahours et Gerhardt	15	— 7,5
Essence de térébenthine	$C^{10}H^{16}$		160	Notre détermination		
Élaène	$C^6 H^{12}$	6	110	Fremy	34	— 5,6
Cumène	$C^9 H^{12}$		144	Cahours et Gerhardt		
Naphte	$C^7 H^{12}$	4	88	Pelletier et Walter	20	— 5,0
Rétinaphte	$C^7 H^8$		108	Les mêmes		
				Moyenne		— 5,7

Ce tableau fait voir que de deux hydrogènes carbonés renfermant le même nombre d'équivalents de carbone, celui qui contient n équivalents d'hydrogène de plus que l'autre entre en ébullition à une température qui est de n fois 5°,7 plus basse que le point d'ébullition de cet autre hydrogène carboné.

SECOND CAS. — *Hydrogènes carbonés renfermant dans leur molécule le même nombre d'équivalents d'hydrogène.*

FORMULES correspondant à 2 volumes de vapeur.		D′	POINTS D'ÉBULLITION.		∂'	$\frac{\partial'}{D'}$
Cinnamène	$C^{4}\,H^{4}$	1	140°	Cahours et Gerhardt	32	+ 32°,0
Rétinaphtène	$C^{7}\,H^{8}$		108	Pelletier et Walter		
Naphtène	$C^{8}\,H^{16}$	2	115	Les mêmes	45	+ 27,5
Essence de térébenthine	$C^{10}\,H^{16}$		160	Notre détermination		
Rétinaphtène	$C^{7}\,H^{8}$	3	108	Pelletier et Walter	104	+ 31,3
Naphtalène	$C^{10}\,H^{8}$		212	Laurent		
Naphtalène	$C^{10}\,H^{8}$	2	212	Le même	72	+ 36,0
Cinnamène	$C^{4}\,H^{4}$		140	Cahours et Gerhardt		
Oléène	$C^{6}\,H^{12}$	3	55	Fremy	89	+ 29,6
Cumène	$C^{9}\,H^{12}$		144	Cahours et Gerhardt		
				Moyenne		+ 31,4

Il résulte de ce tableau que de deux hydrogènes carbonés contenant le même nombre d'équivalents d'hydrogène, celui qui renferme n équivalents de carbone de plus que l'autre entre en ébullition à une température supérieure de n fois 31°,4 au point d'ébullition de cet autre hydrogène carboné.

Il est évident que les valeurs que j'ai données pour $\frac{\delta}{D}$ et $\frac{\delta'}{D'}$ ne sont qu'approximatives, puisque les expériences d'où elles se déduisent ne sont elles-mêmes pas bien exactes, car les indications des différents auteurs varient souvent de 10 et même de 20 degrés pour un seul et même corps. Comme les valeurs en question sont numériquement assez fortes pour être utilisées dans l'appréciation de la composition d'un hydrogène carboné, il m'a paru intéressant de les fixer d'une manière plus précise, en déterminant moi-même le point d'ébullition de quelques hydrogènes carbonés d'une composition connue. Je n'avais qu'un petit nombre de corps à ma disposition; néanmoins mes résultats me paraissent susceptibles de trouver de nombreuses applications, si de nouvelles expériences viennent les confirmer. Les points d'ébullition consignés dans les Mémoires que j'ai consultés m'ont généralement paru trop bas; cette erreur provient sans doute de ce qu'on avait simplement plongé la boule du thermomètre dans le liquide bouillant sans maintenir pareillement la tige de l'instrument dans la vapeur chaude.

Voici les points que j'ai observés (1) :

$C^{10}H^{16}$	essence de térébenthine à	160°
$C^{9}H^{12}$	cumène.....	153
$C^{10}H^{14}$	cymène.....	175
$C^{7}H^{6}$	benzoène de M. Deville..	114
$C^{10}H^{8}$	naphtalène.....	221

(1) Ces observations ne sont pas rigoureusement exactes, car les liquides s'altèrent légèrement par une longue ébullition. Les corrections à faire relativement aux pressions auxquelles les degrés ont été pris, peuvent être entièrement négligées, comme nous nous en sommes convaincu. D'ailleurs on sait qu'à des températures si élevées les thermomètres ne donnent plus

Ces observations donnent :

$$\text{Pour l'hydrogène, } \frac{\delta}{D} = -7{,}5;$$

$$\text{Pour le carbone, } \frac{\delta'}{D'} = +35{,}5;$$

ce qui veut dire que pour chaque équivalent d'hydrogène que la molécule d'un hydrogène carboné prendrait en sus, son point d'ébullition s'*abaisserait* de 7°,5, et que pour chaque équivalent de carbone qui s'y fixerait, ce point s'*élèverait*, au contraire, de 35°,5.

Ces valeurs sont un peu plus fortes que celles qu'on déduit des observations consignées dans les différents Mémoires qui traitent de ces corps; mais les nôtres nous paraissent plus exactes, nous étant placé dans de meilleures conditions.

Dans tous les cas, ces valeurs, quoique seulement approximatives, sont toujours assez exactes pour être utilisées avec avantage lorsqu'il s'agit du choix d'une formule pour un hydrogène carboné. On peut rapporter tous ces points d'ébullition à celui de l'essence de térébenthine $C^{10}H^{16}$. Exemple : le cumène a pour formule C^9H^{12}; il renferme 1 équivalent de carbone de moins que l'essence de térébenthine ; il faut donc retrancher de 160 degrés (point d'ébullition de l'essence) une fois 35°,5; restent 124°,5; mais le cumène contient aussi 4 équivalents d'hydrogène de moins que l'essence, de sorte qu'il faut ajouter à ce reste quatre fois 7°,5, puisque la diminution de l'hydrogène dans une molécule élève le point d'ébullition : 124 degrés + 4.7°,5 = 154°,5. Or, par l'observation directe, nous avons trouvé 153 degrés pour le point d'ébullition du cumène.

Nous aurions donné à ce travail toute l'extension qu'il mérite, si nous avions été convenablement outillé pour ce genre de recherches et que nous eussions eu à notre dispo-

---

des indications bien précises, et qu'il faut ramener celles-ci aux degrés du thermomètre à air.

sition assez d'hydrogènes carbonés d'une composition connue. D'ailleurs nous avons été aussi beaucoup arrêté par l'examen de quelques essences hydrocarbonées, comme celles de citron et de poivre, qui, réputées isomères de l'essence de térébenthine et ayant comme elle la même densité de vapeur, bouillaient néanmoins à une température différente. Nous avons enfin découvert que l'essence de citron et celle de poivre renferment toutes deux un principe oxygéné particulier qui en élève nécessairement le point d'ébullition. Ce principe, ne s'y trouvant qu'en petite quantité, n'avait pas été remarqué jusqu'à présent, d'autant plus que les anciennes analyses de ces essences avaient été calculées sur l'ancien poids atomique du carbone (1).

Voici comment on peut mettre ce fait en évidence : que l'on prenne de l'essence de citron convenablement rectifiée et desséchée sur du chlorure de calcium fondu, et qu'on y fasse fondre un fragment de potasse caustique, on le voit alors s'entourer d'une espèce de sédiment brun et floconneux tant que l'on chauffe, et sans que la liqueur brunisse. En répétant cette opération plusieurs fois, on arrive à un point où l'essence n'est plus attaquée. Elle présente alors une odeur citronée bien plus franche et bien plus suave. Le potassium métallique est encore plus avantageux pour arriver à ce résultat. J'ai desséché l'essence à plusieurs reprises avant de la mettre en contact avec ce métal; celui-ci y ternit et développe de légères bulles d'hydrogène; quand on chauffe le liquide, ces bulles deviennent bien plus nombreuses sans que toutefois le dégagement en devienne tumultueux. Le liquide prend une teinte rouge-brun, et après plusieurs rectifications sur le potassium, l'essence n'en est plus atta-

(1) J'ai fait une douzaine d'analyses d'essence de citron bien rectifiée et desséchée, et pas une seule ne m'a donné le compte de carbone et d'hydrogène exigé par le calcul d'après le nouveau poids atomique. Ces analyses s'accordent toutes avec celles de M. Dumas et conduisent bien à la formule $C^{10}H^{16}$, si l'on prend pour base l'ancien poids atomique du carbone.

quée et présente une odeur citronée fort agréable. Il est probable que les essences de bergamotte, de limette, d'orange, etc., celles des Aurantiacées en général, renferment toutes le même hydrogène carboné et ne diffèrent dans l'odeur que par la présence de principes oxygénés particuliers. L'essence de poivre m'a donné par la même opération un liquide encore poivré, mais infiniment plus suave que l'essence brute.

Le potassium n'attaque point les hydrogènes carbonés purs; il ne déplace l'hydrogène d'une matière organique qu'autant que celle-ci renferme déjà de l'oxygène.

On a tort conséquemment de considérer comme des principes uniques les essences de poivre, de citron, et sans doute encore beaucoup d'autres qui figurent dans les Traités, comme hydrogènes carbonés.

Ces faits méritent d'être signalés à l'attention des chimistes; je regrette de ne les avoir connus assez tôt, pour en profiter dans la détermination des points d'ébullition. Celui qui voudrait s'occuper de ce sujet ferait bien, dans tous les cas, de choisir de préférence des hydrogènes carbonés factices appartenant à des séries bien connues.

SUR LES MOYENS DE CONTRAINDRE LES ARBRES A FRUCTIFIER PAR DES EFFETS MORBIDES;

PAR M. H. BRACONNOT.

En réfléchissant sur les divers procédés que l'homme a su employer pour augmenter la production des fruits dans les arbres qu'il cultive, on est conduit à reconnaître qu'un résultat si désiré ne peut être obtenu avec succès qu'en déterminant dans l'arbre une dégénérescence, ou plutôt une véritable maladie qui tend à affaiblir sa vigueur primitive. Afin d'appuyer cette proposition, et de la mettre dans tout son jour, je me permettrai de rappeler sommairement

les procédés usités dans la pratique horticole, et l'on se convaincra qu'ils ont tous pour objet de produire une affection maladive.

De la taille.—Cette opération est évidemment employée dans le but spécial de restreindre la vigueur des jeunes arbres en leur causant, par l'amputation des branches, et par les plaies qui en résultent, un état maladif qui les dispose à fructifier promptement et abondamment.

Changement d'un trop bon sol en un mauvais. — On remarque quelquefois, dans les jardins, des arbres fruitiers très-vigoureux, qui, malgré la taille qu'on leur fait subir, ne produisent qu'une grande quantité de branches et de feuilles. Afin de déterminer leur fructification, on a proposé d'enlever la bonne terre qui entoure leurs racines, et de les remplacer par des pierrailles. Ce moyen, comme on le voit, n'a d'autre but que d'affaiblir l'arbre, en le sevrant d'une nourriture trop substantielle. D'autres fois on se contente de découvrir quelques grosses racines, et de les couper. Au reste, on sait, en général, que les plantes cultivées sont d'autant plus disposées à fleurir qu'elles sont moins bien nourries.

Diminution des arrosements.—La diminution prolongée des arrosements, un peu au-dessous de la limite naturelle, détermine, dans un arbrisseau trop vigoureux, un commencement d'atrophie, qui peut donner lieu à la production d'une floraison abondante. En voici un exemple remarquable : j'ai cultivé en pot, pendant plusieurs années, un coignassier du Japon, en ayant soin de ne jamais le laisser manquer d'eau. Il a poussé avec vigueur une grande quantité de feuilles, mais peu ou point de fleurs ; ce qui me déterminait à l'abandonner à lui-même, sans lui donner d'autres arrosements que ceux qu'il pouvait recevoir de la pluie ; il parut souffrir de ce régime, et, après lui avoir laissé supporter les premières gelées de l'hiver, je le plaçai dans une serre, où il reçut tous les soins convenables.

Ce ne fut pas sans surprise et plaisir que, sur la fin de

l'hiver, je vis que la phylomanie habituelle de cet arbrisseau avait disparu pour faire place à une floraison très-abondante.

Coups de bâton. — Pour contraindre les arbres à fructifier, on a proposé de leur infliger la bastonnade. De cette pratique, il résulte une maladie quelquefois grave, due à l'effeuillaison, aux contusions et aux plaies ; mais, comme celles-ci peuvent donner naissance à des ulcères ou à la carie, on comprend qu'une semblable pratique ne paraît pas devoir être admise en bonne culture.

Du sel. — Il me reste à parler d'un procédé recommandé tout récemment par un arboriculteur prussien. S'il faut en croire les rapporteurs de la Société d'Horticulture de Berlin, il fournit des résultats vraiment surprenants sur les arbres fruitiers. Il consiste à répandre, vers le commencement d'octobre, du sel commun sur toute la partie du sol qui est abritée par les branches, de manière qu'il en soit entièrement saupoudré. Toutefois, il me paraît que la dose doit être assez forte pour déterminer dans l'arbre une perturbation suffisante pour diminuer sa vigueur, et, par conséquent, pour déterminer sa fructification ; car c'est ainsi que je comprends l'action du sel, et non par une vertu spécifique que plusieurs agronomes sont disposés à lui attribuer (1).

Au surplus, je ne dois pas laisser ignorer qu'un moyen analogue à celui de l'horticulteur prussien a été préconisé par le plus illustre agronome de l'antiquité. En effet, Columelle dit que les arbres arrosés avec de l'urine donnent des fruits plus nombreux et plus savoureux. Palladius le dit

(1) Il est fort remarquable que dans tous les siècles, même les plus reculés, on se soit plu avec une emphatique prédilection, à attribuer au sel des vertus merveilleuses qu'il ne possède pas. On peut en voir des exemples dans Platon et dans Isocrate. L'abbé Barthélemy, en parlant des ouvrages des sophistes de la bibliothèque d'Euclide, fait dire à celui-ci, « que la fureur de louer s'est tellement accrue, qu'elle s'étend jusque sur les êtres inanimés. J'ai, ajoute le philosophe grec, un livre qui a pour titre l'*Éloge du sel*. Toutes les richesses de l'imagination y sont épuisées pour exagérer les services qu'il rend aux mortels. » (*Voyage du jeune Anacharsis.*)

aussi de la vigne, et Mortimer assure que les pommes de reinette de Kent avaient dégénéré quand on n'arrosait pas les pommiers avec de l'urine. Dans tous les cas, celle-ci me paraît devoir être préférée au sel, non-seulement parce qu'elle ne coûte rien, mais en raison de son excès d'acide, qui, bien que nuisible pour de jeunes plantes herbacées, concourt néanmoins, avec les sels qu'elle contient, à rendre ceux-ci plus actifs, pour restreindre la vigueur des arbres et augmenter la production des fruits.

Des poisons. — Jusqu'à présent, les poisons n'ont pas été proposés pour exciter les arbres à fructifier ; mais, d'après ce qui précède, on conçoit qu'ils produiraient un effet utile, s'ils étaient employés avec discrétion. On pourrait les essayer particulièrement sur ces grands arbres vigoureux qu'on est obligé d'abattre, parce que, après une assez longue suite d'années, ils refusent de porter des fruits.

En terminant cette Notice, je ne puis m'empêcher de faire observer que cet état de maladie qu'on produit dans les arbres pour les faire fructifier semble aussi se faire apercevoir, à l'état normal, dans les fleurs de toutes les plantes, dès que le rudiment du fruit commence à se former, et ce n'est pas sans raison que les botanistes modernes considèrent les bractées et la corolle comme une dégénérescence des feuilles. Au surplus, il y a longtemps que l'ingénieux naturaliste Lamarck a admis dans les fleurs, dès leur naissance, un état morbide, qu'il compare à celui des colorations automnales que les feuilles acquièrent sur la fin de leur vie. (*Flore française*, 3e édit., Ier vol., page 198.)

SUR UNE NOUVELLE CLASSE DE COMPOSÉS ORGANIQUES ;

PAR M. GERHARDT.

Dans un Mémoire (1) publié en 1839, j'ai essayé de formuler, d'une manière générale et précise, les nombreux phénomènes que

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. LXXII, p. 184.

présentent, en chimie organique, les substitutions par les corps composés. En m'appuyant sur un grand nombre de faits, j'ai avancé que, dans les substitutions d'un corps composé à un corps simple, ce dernier n'était pas purement et simplement déplacé, mais que la réaction s'établissait toujours de telle sorte *qu'un élément* (hydrogène) *de l'un des corps s'unissait à un élément* (oxygène) *de l'autre corps pour former un produit* (eau) *qui s'éliminait, tandis que les éléments restants demeuraient en combinaison.*

Ce principe, que je désignerai à l'avenir sous le nom de *loi des résidus*, s'applique, dans toute sa rigueur, à la formation des corps nitrogénés, des amides, des éthers, des sels, etc.; je ne connais pas un seul fait qui lui lui soit contraire. Des considérations sur la constitution moléculaire des corps (1) ont conduit M. Mitscherlich à renouveler en 1841, sous une autre forme, cette proposition que j'avais émise deux ans auparavant.

La loi des résidus rendait entièrement inutile l'adoption de tous ces radicaux hypothétiques, de tous ces êtres imaginaires sur lesquels les partisans des idées électro-chimiques basaient le raisonnement dans les réactions; et, pour citer un exemple bien saillant, elle expliquait parfaitement pourquoi le chlore, et par conséquent l'hydrogène, pouvaient être remplacés par NH^2, l'oxygène par NH, dans les réactions déterminées par l'ammoniaque. Cette explication, simple et précise, excluait l'existence du radical amidogène et de tout autre corps hypothétique. En effet, d'après la loi des résidus, l'ammoniaque, en qualité de corps hydrogéné, sollicitait l'oxygène ou le chlore (brome, iode) des matières organiques, pour former soit H^2O, soit HCl qui s'éliminait; le résidu des éléments de l'ammoniaque qui demeurait alors en combinaison avec le résidu des éléments de la matière organique, était NH ou NH^2, suivant que l'élimination avait été H^2O, ou HCl. On a effectivement, ΔO et ΔCl représentant deux matières organiques :

$$[\Delta O] + [NHH^2] = H^2O + [\Delta NH],$$
$$[\Delta Cl] + [NH^2H] = HCl + [\Delta NH^2].$$

M. Laurent avait donc parfaitement raison quand il introduisit l'*imide* NH dans la notation des formules; et même, il faut le dire,

(1) *Comptes rendus mensuels de l'Académie de Berlin;* février 1841.

en considérant les métamorphoses qui ont été étudiées, on remarque que les cas où se présente le résidu NH sont de beaucoup plus nombreux que ceux où l'on rencontre NH^2, le soi-disant amidogène; bien plus, la combinaison (l'oxamide) qui a servi à établir l'ancienne théorie des *amides* ne renferme pas cet amidogène, mais il y a le résidu NH. En effet, si l'on représente par ΔO^2 1 équivalent d'acide oxalique ($\Delta = C^2 H^2 O^2$), et par Am le résidu NH, on a :

Formation de l'oxamide.

$$[\Delta O^2] + 2\,H^2\,Am = 2\,H^2O + [\Delta Am^2].$$

Formation de l'acide oxamique.

$$[\Delta O^2] + H^2\,Am = H^2O + [\Delta O\,Am].$$

Je ne connais que deux ou trois cas (benzamide par le chlorure de benzoïle, urétane et uréthylane par l'éther chloroxycarbonique) où le résidu soit véritablement représenté par NH^2.

D'après cette manière de formuler, l'oxamide est donc de l'acide oxalique, dans lequel O^2 est remplacé par le résidu Am^2; de même l'acide oxamique est de l'acide oxalique, dans lequel un seul O est remplacé par le résidu Am :

Acide oxalique.....	$C^2H^2O^4$
Oxalates neutres...	$C^2M^2O^4$
Oxalates acides.....	$C^2\begin{matrix}M\\H\end{matrix}O^4$
Oxamide.....	$C^2H^2\begin{matrix}O^2\\Am^2\end{matrix}$
Acide oxamique....	$C^2H^2\begin{matrix}O^2\\Am\end{matrix}$
Oxamates.....	$C^2\begin{matrix}H\\M\end{matrix}\begin{matrix}O^2\\Am\end{matrix}$

Si, dans les circonstances convenables, on ramène, aux composés formés par la réunion de semblables résidus, les éléments qui avaient été éliminés lors de la réaction, on *régénère* les composés primitifs. On sait que les amides régénèrent alors l'ammoniaque et leurs acides respectifs.

L'alcool et ses homologues se comportent comme l'ammoniaque; comme elle, ils agissent par leur hydrogène sur les corps oxygénés ou sur les corps chlorés, en donnant lieu à une élimination de H^2O ou de HCl, tandis que les éléments restants constituent des *éthers*. Les éthers neutres correspondent aux amides

neutres; les acides viniques ou éthers acides, aux acides amidés. On a donc aussi, E représentant le résidu $C^2 H^6 O - H^2$,

Éther oxalique..... $C^2 H^4 \begin{matrix} O^2 \\ E \end{matrix}$

Acide oxalovinique. $C^2 H^4 \begin{matrix} O^3 \\ E \end{matrix}$

Oxalovinates. ..... $C^2 \begin{matrix} H & O^3 \\ M & E \end{matrix}$

M. Dumas a même obtenu des corps renfermant à la fois le résidu de l'alcool et le résidu de l'ammoniaque; parmi ces composés, il faut surtout nommer

L'oxaméthane... $C^2 H^3 \begin{matrix} O^2 \\ Am, \\ E \end{matrix}$

qui est, comme on voit, l'éther oxamique (Balard) ou l'amide oxalovinique.

Cette manière de considérer les amides et les éthers m'a conduit à la découverte d'une nouvelle classe de composés organiques. Ces composés sont formés par le résidu d'un alcali organique; je les désignerai sous le nom générique d'*anilides*. Ce sont des corps semblables aux amides, formés dans les mêmes circonstances, et régénérant, par les acides ou les alcalis minéraux concentrés, non de l'ammoniaque, mais de l'aniline. J'ai obtenu deux anilides en décomposant l'oxalate d'aniline par la chaleur.

Décomposition de l'oxalate d'aniline à une température élevée.

L'oxalate neutre d'aniline employé à ces expériences a été préparé, d'après le procédé de M. Hofmann, en mélangeant l'aniline avec une solution d'acide oxalique dans l'alcool; le sel a été lavé avec de l'alcool et desséché au bain-marie.

Quand on chauffe ce sel au bain de sable, il commence déjà à se décomposer à quelques degrés au-dessus de 100 degrés; il fond et entre en ébullition en dégageant de l'eau, de l'acide carbonique et de l'aniline; ce n'est que dans les dernières portions de gaz, quand la chaleur est portée à 160 ou 180 degrés, qu'on reconnaît la présence d'un peu d'oxyde de carbone. On n'a pas besoin de chauffer plus fort; quand le dégagement de gaz a cessé, on a un résidu liquide, parfaitement limpide, et plus ou moins coloré en rouge, suivant la pureté du sel employé (on sait que les sels d'aniline prennent tous à l'air une teinte rouge). Dès qu'on le retire du

bain, il se concrète en une masse butyreuse, chargée de beaux cristaux; ce résidu est un mélange de deux corps nouveaux, l'*oxanilide* et la *formanilide*, que je vais décrire.

Oxanilide.

Pour isoler cette substance, on épuise à froid, avec de l'alcool, le résidu de l'action de la chaleur sur l'oxalate d'aniline. L'alcool se charge de toute la formanilide et laisse l'oxanilide à l'état de paillettes nacrées, parfaitement blanches, si l'on a opéré avec un sel pur, et qui ressemblent à de l'acide borique.

L'oxanilide, ainsi obtenue, fond à 245 degrés, et se prend, par le refroidissement, en une masse radiée; elle entre en ébullition à 320 degrés, et distille en plus grande partie, sans altération; elle se sublime déjà à une température inférieure, en donnant de fort belles paillettes irisées; sa vapeur est âcre comme celle de l'acide benzoïque.

Elle est insoluble dans l'eau, même bouillante. L'alcool ne la dissout pas non plus à froid; bouillant, il en dissout une petite quantité qui se dépose, par le refroidissement, en paillettes micacées. Elle est insoluble dans l'éther.

Les acides et les alcalis, étendus et bouillants, ne l'attaquent pas; mais la potasse concentrée et bouillante en développe de l'aniline, et se convertit en oxalate; la décomposition est surtout prompte, si l'on emploie de la potasse en fusion. L'aniline se développe alors à l'état d'une huile incolore qui présente les réactions si caractéristiques avec l'acide chromique et le chlorure de chaux.

Plusieurs analyses faites sur des produits de préparation différente m'ont conduit exactement à la formule

$$C^{24}H^{12}N^2O^4,$$

qui équivaut évidemment à

$$[C^2H^2O^4,\ 2C^6H^7N] - 2H^2O.$$

C'est donc de l'acide oxalique dans lequel 2O ont été enlevés par $2H^2$, et remplacés par le résidu $2(C^6H^7N - H^2) = An^2$:

$$\text{Oxanilide} \ldots\ldots\ C^2H^2\begin{matrix}O^2\\An^2\end{matrix}.$$

Au surplus, j'ai constaté que, si l'on chauffe l'oxamide avec de l'acide sulfurique concentré, il se développe, sans que la matière

noircisse, un mélange de volumes égaux d'oxyde de carbone et d'acide carbonique. Si l'on ajoute une petite quantité d'eau au résidu, il se prend en une masse blanche et cristalline, entièrement soluble dans une plus grande quantité d'eau; cette matière prend, par l'acide chromique, une teinte rouge foncé, comme celle des sulfocyanures par les persels de fer, et ne paraît être autre chose que la *sulfanilide;* car,

$$C^2 H^2 \overset{O^2}{\underset{An^2}{}} + SH^2 O^4 = H^2 O + CO + CO^2 + SH^2 \overset{O^2}{\underset{An^2}{}}.$$

Je ne l'affirmerai cependant pas positivement. Quoi qu'il en soit, les réactions précédentes prouvent, d'accord avec l'analyse, que mon nouveau produit est un homologue de l'oxamide, renfermant le résidu de l'aniline à la place du résidu de l'ammoniaque.

Formanilide.

Nous avons vu tout à l'heure que la formation de l'oxanilide est accompagnée de celle d'un autre corps qui se dissout dans l'alcool. On chauffe la solution pour en chasser la plus grande partie du véhicule, et l'on fait bouillir avec de l'eau; de cette manière, la petite quantité de matière brune ou rouge, qui a pu se former par l'altération du sel d'aniline à l'air, se sépare à l'état insoluble, et l'on a en dissolution de la formanilide parfaitement pure. Si l'on évapore davantage la solution aqueuse, la formanilide se sépare peu à peu à l'état de gouttelettes huileuses et incolores qui se réunissent au fond du vase; ce produit conserve l'état liquide, même après le refroidissement; aussi ne faut-il pas pousser l'évaporation jusqu'au point où les gouttelettes huileuses commencent à se séparer. Il vaut mieux abandonner la solution saturée à l'évaporation spontanée.

La formanilide se dépose alors peu à peu en prismes rectangulaires très-aplatis et terminés en pointe comme des fers de lance; ces cristaux sont ordinairement très-longs et enchevêtrés; j'en ai eu deux ou trois fois qui avaient plus de 3 centimètres de long et qui étaient parfaitement déterminés. Leur ressemblance avec les cristaux de l'urée est si grande, que je les prenais pour l'urée anilique (la carbanilide), avant que l'analyse m'en eût fait saisir la véritable nature.

Ce corps est assez soluble dans l'eau, surtout à chaud, mieux

encore dans l'alcool; la solution aqueuse a une saveur légèrement amère et n'agit pas sur les papiers réactifs. A l'état sec, il fond à 46 degrés; la matière fondue peut être refroidie bien au-dessous de cette température avant de se concréter, mais il suffit alors de l'agiter avec une baguette pour que la solidification se fasse immédiatement. Dans l'eau il fond encore plus aisément, et, chose singulière, il reste alors liquide, même pendant plusieurs jours. Au bain-marie, il émet déjà des vapeurs.

A froid, les acides et les alcalis étendus n'agissent pas sur ce corps; cependant la décomposition se fait à la longue, et encore plus promptement si l'on fait bouillir. Ainsi, par exemple, l'acide chromique étendu ne le colore pas, le mélange ne verdit qu'au bout d'un temps assez long; mais si l'on a fait bouillir préalablement la formanilide, pendant quelques secondes seulement, avec de l'acide sulfurique, l'acide chromique y détermine immédiatement la réaction caractéristique de l'aniline.

A froid, la potasse étendue ne l'altère pas; mais quelques secondes d'ébullition avec cet agent suffisent pour mettre de l'aniline en liberté. De même, l'acide sulfurique étendu n'y agit pas à froid; quand on chauffe, il se développe l'odeur caractéristique de l'acide formique; et, si l'on condense les vapeurs, on trouve que le liquide acide réduit le nitrate d'argent.

Enfin, je me suis assuré aussi que la formanilide, chauffée avec de l'acide sulfurique concentré, développe de l'oxyde de carbone pur, sans noircir, tandis que le résidu renferme le même corps fourni, dans ces circonstances, par l'oxanilide, et que je considère provisoirement comme la sulfanilide.

L'analyse directe est venue corroborer les résultats précédents, en me donnant les rapports suivants :

$$C^7H^7NO,$$

qui font de la formanilide un isomère de la benzamide, mais qui correspondent à

$$[CH^2O^2,\ C^6H^7N] - H^2O,$$

c'est-à-dire à de l'acide formique dans lequel O est remplacé par le résidu $(C^6H^7N - H^2) = An$:

$$\text{Formanilide.....}\quad CH^2\overset{O}{\underset{An}{}}.$$

Interprétation de la réaction.

La formation de la formanilide qui accompagne celle de l'oxa-

nilide ne doit pas nous surprendre, puisque l'acide oxalique donne lui-même de l'acide formique quand on le soumet à la distillation sèche. Mais voyons si les autres produits de la réaction permettent de l'exprimer par une équation simple.

J'ai dit qu'outre l'oxanilide et la formanilide, on recueillait de l'acide carbonique, de l'eau, de l'aniline, et vers la fin de l'opération, de l'oxyde de carbone.

L'oxalate neutre d'aniline est

$$[C^2H^2O^4,\ 2C^6H^7N] = C^{14}H^{16}N^2O^4.$$

On a donc

$$C^{14}H^{16}N^2O^4 = 2H^2O + \underbrace{C^{14}H^{12}N^2O^2}_{\text{Oxanilide.}}$$

$$= H^2O + CO^2 + \underbrace{C^6H^7N}_{\text{Aniline.}} + C^7H^6NO$$

$$\underbrace{C^7H^7NO}_{\text{Formanilide.}} = CO + \underbrace{C^6H^7N}_{\text{Aniline.}}.$$

Benzanilide.

J'ai fait remarquer plus haut que, dans les cas où l'ammoniaque attaque des corps chlorés, il se produit des amides dans lesquels le résidu (NH^2 — H) remplace Cl; en désignant ce résidu par Am′, on a

Benzamide ..... $C^7 \begin{matrix} H^5 \\ Am' \end{matrix} O$

Chlorure de benzoïle.... $C^7 \begin{matrix} H^5 \\ Cl \end{matrix} O$

Or, le résidu Am′ équivaut à AmH, et comme Am remplace lui-même O, il est évident que la benzamide pourrait aussi se formuler avec les corps suivants :

Acide benzoïque.... $C^7H^6O^2$

Éther benzoïque.... $C^7H^6 \begin{matrix} O \\ E \end{matrix}$

Benzamide ..... $C^7H^6 \begin{matrix} O \\ Am \end{matrix}$

On sait, en effet, que la benzamide s'obtient non-seulement avec l'ammoniaque et le chlorure de benzoïle, mais encore avec l'éther benzoïque et l'ammoniaque (Deville).

J'ai préparé l'homologue de la benzamide dans la série anilique, à l'aide du chlorure de benzoïle et de l'aniline. Dès que ces deux corps, préalablement desséchés, arrivent en présence, ils se combinent en s'échauffant; la masse rougit et se prend en une

masse cristalline. On la lave d'abord avec de l'eau bouillante qui extrait le chlorhydrate d'aniline, puis avec de l'eau légèrement alcalisée, afin d'extraire les dernières traces de l'acide benzoïque qui auraient pu se trouver dans le chlorure de benzoïle, et finalement on fait cristalliser dans l'alcool.

La benzanilide s'obtient ainsi, par l'évaporation spontanée, en paillettes nacrées insolubles dans l'eau. Les acides et les alcalis étendus et bouillants ne l'attaquent pas; mais la potasse fondante en développe de l'aniline et se convertit en benzoate. D'ailleurs, l'analyse a conduit à la formule

$$C^{13}H^{11}NO,$$

qui est évidemment

$$C^7(H^5ClO) + C^6H^7N - HCl,$$

c'est-à-dire

$$C^7\begin{matrix}H^5\\An'\end{matrix}O \quad \text{ou bien} \quad C^7H^5\begin{matrix}O\\An\end{matrix}.$$

Les résultats que je viens d'exposer offrent une voie nouvelle aux investigations de chimie organique, et renferment les preuves les plus directes en faveur de la loi des résidus, par laquelle j'ai formulé les phénomènes si variés et si fréquents que présentent les substitutions par les composés. Je ne me bornerai pas à ces preuves; dans un prochain Mémoire j'espère en donner de nouvelles.

TRANSFORMATION DE L'ESSENCE DE MOUTARDE EN ESSENCE D'AIL;

PAR M. CHARLES GERHARDT.

Les reproductions artificielles des substances qui prennent naissance dans la végétation ou dans l'économie animale deviennent de plus en plus fréquentes à mesure que la chimie organique se perfectionne. Je viens aujourd'hui en signaler une qui me semble mériter l'attention de l'Académie.

L'huile essentielle, qui donne à l'ail une odeur si caractéristique, a été analysée récemment par M. Théodore Wertheim, et renferme, suivant ce chimiste,

$$C^6H^{10}S.$$

C'est donc un corps sulfuré comme l'essence de moutarde noire, mais sans azote.

On sait, par les analyses de M. Lœwig et par les dernières recherches de M. Will, que l'essence de moutarde noire ne contient pas d'oxygène, et que sa véritable formule est

$$C^8 H^{10} N^2 S^2.$$

Il paraît aussi résulter des observations de M. Simon, que l'huile essentielle de cochléaria est identique à celle de moutarde; de plus, M. Hubatka a constaté que le raifort donne la même huile essentielle, et M. Wertheim l'a rencontrée, à son tour, dans l'essence qu'on obtient en distillant, avec de l'eau, la racine d'une autre crucifère, l'*Alliaria officinalis*, De Cand.

En considérant ces faits et en comparant entre elles la composition de l'essence d'ail et celle de l'essence de moutarde, j'ai été conduit à essayer de transformer l'une dans l'autre, à l'aide des agents dont dispose la science.

L'essence d'ail ne diffère de celle de moutarde que par les éléments du cyanogène et du soufre; on a, en effet,

$$C^8 H^{10} N^2 S^2 = C^6 H^{10} S + C^2 N^2 + S.$$

En faisant agir du potassium sur l'essence de moutarde, je devais enlever le cyanogène, ainsi qu'une partie du soufre, et mettre l'essence d'ail en liberté.

Mes prévisions se sont entièrement réalisées (1). Quand on jette quelques fragments de potassium dans de l'essence de moutarde, préalablement desséchée sur du chlorure de calcium et rectifiée de nouveau, elle est immédiatement attaquée ; on peut chauffer légèrement dans une cornue pour favoriser la réaction; cependant il faut se garder d'élever trop la température, car la matière pourrait prendre feu, comme il m'est arrivé plusieurs fois.

Si l'on opère avec précaution, la matière ne se colore pas beaucoup; il se développe un gaz, un sel blanc se dépose dans l'huile, et il distille de l'essence d'ail.

C'est une jolie expérience de cours; la différence d'odeur entre les deux essences est si frappante, l'odeur de l'ail se déclare aussitôt d'une manière si franche, qu'elle seule pourrait suffire pour démontrer que la transformation s'effectue ainsi que je viens de le dire.

(1) Dans mes *Comptes rendus mensuels des travaux chimiques*, janvier 1845, page 11, en parlant du travail de M. Wertheim, j'ai indiqué cette réaction comme présentant quelque probabilité.

Mais j'ai voulu avoir des preuves chimiques. J'ai donc recueilli l'essence qui s'était produite dans la réaction ; elle était incolore, douée à un haut degré de l'odeur caractéristique de l'ail, et présentait les réactions indiquées par M. Wertheim : agitée avec une solution de nitrate d'argent, elle donnait un précipité noir de sulfure; avec le bichlorure de mercure (quand on chauffait légèrement la solution aqueuse pour dissoudre plus d'essence), elle donnait un précipité blanc; avec le bichlorure de platine, elle donnait un précipité jaune.

Une combustion par l'oxyde de cuivre m'a donné, pour le carbone et l'hydrogène, les rapports obtenus par M. Wertheim à l'analyse de l'essence extraite directement de l'ail et rectifiée sans potassium. En effet,

$0^{gr},217$ d'huile de moutarde séchée sur du chlorure de calcium et traitée deux fois par du potassium, ont donné 0,468 d'acide carbonique et 0,164 d'eau; ce qui fait en centièmes :

	Mon produit.	Essence d'ail rectifiée. (Wertheim).	Essence de moutarde.
Carbone.....	58,8	59,1	48,5
Hydrogène.....	8,4	8,2	5,1

Je n'ai pu multiplier les analyses, faute de matière.

Quant au sel qui se dépose dans cette réaction, c'est du *sulfocyanure de potassium*; en effet, il se dissout aisément dans l'eau et donne, par les persels de fer, la coloration rouge foncée si caractéristique; de même, il précipite en blanc (protosulfocyanure de cuivre) un mélange de deutosulfate de cuivre et de protosulfate de fer, etc. Je n'ai pu y découvrir ni sulfure ni cyanure.

Cependant, en rectifiant une seconde fois l'essence d'ail artificielle sur du potassium, j'ai trouvé dans le résidu beaucoup de sulfure. Cette réaction me paraît secondaire. Au surplus, pour bien saisir la réaction, il me faudra encore examiner le gaz qui s'y développe, ce que je n'ai pu faire, faute de matière.

Les résultats que je viens d'exposer me paraissent néanmoins assez concluants pour démontrer que l'essence de moutarde se convertit bien réellement en essence d'ail par l'action du potassium métallique. Je me propose d'ailleurs de revenir sur cette métamorphose, dès que j'aurai terminé une autre série de recherches qui m'occupent en ce moment.

OBSERVATIONS MÉTÉOROLOGIQUES. — MARS 1845.

JOURS.	9 HEURES DU MATIN.			MIDI.			3 HEURES DU SOIR.			9 HEURES DU SOIR.			THERMOMÈTR.		ÉTAT DU CIEL	VENTS
	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Maxim.	Minim.	A MIDI.	à MIDI.
1	754,84	— 0,2		754,52	+ 2,2		754,20	+ 3,7		753,92	+ 2,4		+ 3,6	— 0,5	Couvert..	E. S. E.
2	752,00	+ 1,1		751,98	+ 2,0		751,67	+ 2,4		753,01	+ 0,8		+ 2,6	+ 0,6	Pluie fine	N. E.
3	752,25	+ 1,0		751,09	+ 2,0		748,03	+ 2,3		746,12	+ 0,4		+ 2,6	— 0,4	Pluie	S. S. O.
4	751,79	— 5,9		751,72	— 3,6		752,26	— 5,1		753,68	— 6,6		— 4,6	— 6,6	Eclaircies	N. N. O.
5	755,48	— 7,3		756,09	— 6,6		757,43	— 6,2		758,18	— 6,5		— 5,9	— 8,0	Couvert	N. E.
6	759,80	— 5,8		759,65	— 3,6		758,77	— 2,8		759,85	— 5,7		— 2,9	— 7,8	Flocons de neige	N. E.
7	758,51	— 3,9		757,85	— 1,3		756,39	+ 0,7		757,73	— 2,4		+ 1,0	— 6,9	Beau	N. E.
8	757,00	— 2,4		757,09	— 1,0		755,70	+ 0,6		756,46	— 1,3		+ 0,9	— 5,8	Voilé	E. N. E.
9	755,14	— 1,4		755,31	+ 0,6		755,22	+ 3,7		756,71	+ 1,0		+ 3,8	— 3,1	Couvert	E. N. E.
10	754,71	0,0		753,58	+ 1,5		752,71	+ 1,6		753,65	+ 0,4		+ 2,5	— 2,9	Nuageux	N. fort.
11	754,77	+ 1,4		754,99	+ 1,4		754,59	+ 2,1		755,11	— 1,4		+ 2,0	0,0	Neige	N.
12	753,82	+ 0,2		753,09	+ 1,0		751,99	+ 1,5		750,88	— 0,1		+ 1,6	— 3,9	Couvert	O.
13	747,26	— 1,5		746,61	+ 0,2		744,97	+ 0,8		745,41	— 3,4		+ 1,0	— 3,5	Nuageux	N. E.
14	745,34	— 5,8		745,14	— 4,3		744,57	— 2,6		744,47	— 2,2		— 2,0	— 8,0	Couvert	N. N. E.
15	748,22	— 4,0		747,71	— 3,0		746,48	— 2,2		744,89	— 1,6		— 1,6	— 6,0	Neige	E. N. E.
16	742,83	+ 1,4		741,99	+ 2,0		743,14	+ 2,4		750,36	+ 0,5		— 3,2	— 1,0	Pluie	O.
17	752,94	— 0,8		752,09	0,0		751,17	+ 0,2		750,58	— 0,8		+ 0,2	— 1,1	Très-nuageux	O. N. O.
18	748,80	+ 0,9		747,86	+ 2,8		746,98	+ 2,9		747,72	— 1,3		— 3,0	— 1,1	Très-nuageux	N. E.
19	749,70	— 1,4		750,56	+ 0,9		751,16	+ 2,1		753,86	+ 1,2		+ 2,2	— 2,9	Éclaircies	O. N. O.
20	757,74	+ 1,3		759,07	+ 3,1		760,10	+ 3,5		764,57	+ 0,5		+ 3,7	— 0,3	Nuageux	N.
21	770,59	+ 1,8		771,73	+ 3,5		771,95	+ 4,7		774,06	+ 1,0		+ 4,7	— 1,8	Quelques nuages	N.
22	774,22	+ 2,3		773,53	+ 6,0		772,85	+ 6,3		771,67	+ 4,4		+ 6,6	— 1,0	Couvert	S.
23	768,69	+ 6,7		767,67	+10,8		766,13	+10,7		762,42	+ 9,5		+11,0	+ 3,0	Couvert	S. O.
24	758,78	+ 9,2		759,96	+ 9,1		760,62	+ 8,8		761,94	+ 4,0		+ 9,0	+ 6,3	Couvert	O. N. O.
25	760,60	+ 4,8		759,53	+ 8,4		757,80	+ 8,8		755,48	+ 8,4		+ 9,9	+ 0,3	Couvert	S. E.
26	753,66	+ 7,3		755,08	+ 7,9		756,69	+10,3		760,29	+ 4,6		+10,8	+ 7,0	Couvert	O. N. O.
27	760,02	+ 8,5		760,40	+10,3		760,35	+10,6		760,32	+ 9,2		+10,4	+ 4,0	Couvert	O. S. O.
28	757,42	+ 8,5		756,36	+10,2		755,57	+10,7		756,80	+ 8,9		+11,1	+ 7,2	Couvert	S. S. O. fort.
29	761,23	+ 7,2		761,95	+ 9,4		762,59	+10,0		765,45	+ 6,5		+10,7	+ 5,3	Nuageux	O. N. O. fort.
30	767,57	+ 8,8		766,60	+12,2		763,77	+12,5		761,57	+ 8,9		+13,0	+ 1,8	Beau	O.
31	762,98	+10,0		762,92	+11,5		762,74	+13,6		763,91	+ 9,1		+13,9	+ 6,9	Beau	N. O.
1	755,15	— 2,5		754,89	— 1,0		754,24	+ 0,1		754,93	— 1,8		+ 0,4	— 4,1	... Moy. du 1er au 10	Pluie en cent.
2	750,14	— 0,8		749,91	+ 0,4		749,31	+ 1,1		750,79	— 0,9		+ 0,1	— 2,8	... Moy. du 11 au 20	Cour. 3,215
3	763,25	+ 6,8		763,25	+ 9,0		762,82	+ 9,7		763,08	+ 6,8		+10,1	+ 3,5	... Moy. du 21 au 31	Terr. 3,443
	756,41	+ 1,4		756,25	+ 3,0		755,76	+ 3,8		756,49	+ 1,6		+ 3,7	— 1,0	... Moyenne du mois.....	+ 1°,3

ETUDES DE PHOTOMETRIE ÉLECTRIQUE;

PAR M. A. MASSON,

Professeur de Physique au collége Louis-le-Grand et à l'École centrale des Arts et Manufactures.

(Premier et deuxième Mémoire communiqués à l'Académie des Sciences dans les séances des 19 février et 5 août 1844.)

CONSIDÉRATIONS GÉNÉRALES.

1. Les mouvements vibratoires produits dans des milieux élastiques donnent naissance à des phènomènes qui dépendent, 1° du mode de production de ces mouvements; 2° de leur intensité; 3° de leur propagation.

2. Tracée depuis longtemps, la route à suivre dans l'étude des effets qui ont pour cause probable un mouvement de vibration n'a été qu'en partie parcourue par les physiciens, dont chaque pas a nécessité l'invention de nouvelles méthodes, de nouveaux instruments d'investigation.

3. Dans l'acoustique, les phénomènes qui résultent des modifications moléculaires qu'éprouvent les corps solides, qui sont le siége de vibrations sonores, ont été étudiés avec le plus grand soin par F. Savart. Les physiciens déploreront la mort prématurée du savant que nous regrettons à tant de titres, et qui, par ses admirables travaux sur l'écoulement des fluides, devait porter au plus haut degré de perfection l'étude de la production du son dans tous les corps. Mais si, dans l'acoustique, nous possédons des connaissances étendues sur le mode de production des mouvements de vibration, nous sommes peu avancés dans la solution des problèmes qui se rattachent à la propagation des ondes sonores, aux intensités des sons et à l'influence exercée par différents milieux sur l'intensité du mouvement vibratoire.

4. Avant les belles découvertes de M. Melloni, qui ont si puissamment contribué au développement de nos connaissances sur la propagation de la chaleur, les physiciens avaient concentré toute leur attention sur la mesure des effets calorifiques, parce qu'ils avaient trouvé dans ces effets mêmes, et sans le secours d'un organe spécial, des moyens précis d'observation et de mesure. Appliquées d'abord à la calorimétrie, l'observation et l'expérience ont apporté dans cette science un degré de précision qui promet à la chaleur un brillant avenir. Le complément nécessaire des travaux déjà entrepris sur l'intensité et la propagation du mouvement calorifique doit être l'examen approfondi des modifications qu'éprouve l'état moléculaire des corps qui deviennent des foyers de chaleur. Excités par les besoins de l'industrie, les physiciens ont déjà étudié les sources de chaleur, comparé les moyens de production et déterminé quelques lois qui président au développement de cette force. Ils nous ont fait connaître la plupart des changements physiques que les corps doivent à cet agent, et, en étudiant ainsi la chaleur dans toutes ses parties, ils ont porté l'étude de cette force à un degré de perfection que nous chercherions vainement dans la lumière et l'électricité.

5. A peu près fixés sur la cause des phénomènes lumineux, nous attendons que de nouvelles méthodes d'observation nous permettent d'en étudier tous les effets, et c'est parce qu'elle a manqué d'instruments, que, devancée par le calcul, l'expérience a laissé sans réponse des questions d'optique qui ne sont que la conséquence de faits dont elle a prouvé l'existence.

La propagation du mouvement lumineux est le seul point de l'optique qu'on ait profondément étudié. Les savants les plus distingués ont, il est vrai, compris la nécessité de mesurer les intensités de la lumière et de s'élever jusqu'à sa production; mais, si l'on parcourt nos annales scientifiques, on ne trouve que quelques travaux photométriques

entachés de l'incertitude des moyens d'observation. Imparfaitement étudiée par quelques observateurs du dernier siècle, la photométrie a puisé, dans les brillantes découvertes que le nôtre a vues naître, des instruments auxquels elle devra son développement et sa certitude.

6. Des phénomènes étonnants, inattendus, ont révélé, dans l'électricité, une source inépuisable d'études. Tantôt chaleur, tantôt lumière ou magnétisme, cette force subit des métamorphoses dont le développement échappe à nos investigations. Des faits isolés, des théories partielles sont l'unique résultat des efforts multipliés, incessants, des savants les plus distingués de toutes les époques et de tous les pays.

Nous trouvons, en effet, des travaux étendus sur la production de l'électricité, des études consciencieuses et approfondies sur sa propagation, des mesures d'intensités de l'électricité statique et dynamique; mais il a été impossible de lier entre elles toutes les observations, et de ramener à leur véritable et unique origine des faits qui n'ont pu, jusqu'ici, nous révéler la nature de l'agent qui les a produits. Pour un grand nombre de physiciens, il y a deux fluides électriques; beaucoup n'en admettent qu'un, et plusieurs attribuent les effets électriques à un mouvement vibratoire produit dans un milieu subtil analogue, sinon identique à l'éther lumineux.

7. Si une seule substance peut, par des transformations de mouvement, donner naissance à de l'électricité, de la chaleur et de la lumière; s'il est possible, et c'est le but que nous nous sommes proposé dans ces recherches, de ramener à une origine commune ces trois agents que tous les physiciens ont jusqu'ici considérés comme essentiellement distincts, nous devrons rechercher avec soin les relations qui existent entre trois phénomènes, chaleur, lumière et électricité, simultanément produits par une même cause,

et établir par des mesures précises les lois de ces rapports.

8. En exposant rapidement l'état de nos connaissances sur les phénomènes probablement produits par des mouvements de vibration, nous avons voulu montrer que les physiciens manquant de moyens de recherches, n'ont pu étudier que partiellement les problèmes qu'ils s'étaient posés, et que, pour eux, les découvertes les plus utiles, les inventions qui ont le plus contribué au développement de la science sont celles qui ont mis dans leurs mains un nouvel instrument d'observation. Savart regardait comme une des plus belles créations de Chladni l'usage du sable dans l'étude des mouvements vibratoires des corps solides; et, lors même qu'elle n'aurait conduit qu'au rhéomètre, la découverte d'OErsted aurait été un fait d'une immense portée. Que de belles découvertes en chaleur ne doit-on pas aux recherches de Seebeck sur la thermo-électricité! Nous serions donc trop heureux si, favorablement accueillis par les physiciens, les nouveaux instruments que nous décrirons plus loin rendaient possible la solution de questions qu'on n'avait pas encore abordées.

Les travaux de M. Harris, et surtout ceux de M. Riess, sur la chaleur développée dans un circuit par des décharges de batteries, ceux de MM. Lenz et Edmond Becquerel sur l'élévation de température produite dans les fils par les courants des piles, sont un premier pas vers le but que nous désirons atteindre. Nous nous proposons, à l'aide de nos instruments, 1° de rechercher les faits et les lois relatives à la production de la lumière électrique; 2° de comparer entre elles les quantités de chaleur et de lumière produites par un même courant électrique.

9. *Hypothèses sur la cause de la lumière électrique.* — Plus occupés d'étudier la forme et la couleur de l'étincelle électrique que de mesurer son intensité, les physiciens n'ont tenté aucun travail de photométrie électrique. Par-

tagés d'opinion sur la cause de cette vive clarté produite par l'électricité, les uns pensent qu'on doit l'attribuer à l'incandescence des particules pondérables transportées par le courant; d'autres supposent, sans apporter aucun fait certain à l'appui de leur hypothèse, que l'électricité peut, sans la présence d'une matière pondérable, déterminer sur nos organes une impression lumineuse par un mouvement communiqué au fluide lumineux.

10. Quelle que soit la manière dont l'agent électrique produise de la lumière, pour arriver à la connaissance complète de sa nature, nous devons l'étudier dans toutes ses phases, et la forme lumineuse sous laquelle il se révèle à nous, profondément modifiée par le plus léger changement, apporté dans l'état électrique des corps, nous offre des moyens précis et nouveaux d'examiner les propriétés de l'électricité. Mais la détermination des rapports qui lient les variations de la lumière électrique aux variations de sa cause exige l'emploi d'appareils photométriques exacts et applicables à toutes les lumières colorées ou non colorées, permanentes ou instantanées. Voyons si la science nous offre de tels instruments.

11. *Des photomètres connus et de leur insuffisance dans l'étude de la lumière électrique.* — Malgré son importance, la photométrie ne paraît pas remonter au delà de 1789, époque où Bouguer publia un petit traité intitulé : *Essai d'Optique sur la gradation de la lumière.* Avant Bouguer, Huygens avait, il est vrai, comparé les intensités des lumières du soleil et de Sirius, en regardant ces astres par un petit trou et en plaçant l'œil à des distances convenables, pour que les lumières lui parussent avoir la même intensité. Auzout avait cherché les rapports des intensités des planètes et du soleil, et Celsius proposa, sous le nom de lucimètre, un instrument photométrique imparfait. Ayant tracé des petits cercles noirs sur un papier blanc, il fit varier la position des lumières mises en expérience, et

détermina leurs intensités par les distances où l'œil devait être placé, pour apercevoir les cercles.

12. Malgré ces tentatives, on doit réellement regarder Bouguer comme le créateur de la photométrie. On trouve dans son ouvrage un grand nombre de recherches et de calculs sur les intensités lumineuses des astres, et des indications précises sur les divers éléments qu'il importe de considérer dans des recherches photométriques. Sauf de légères modifications, les procédés imparfaits de Bouguer ont été employés jusqu'à l'époque où M. Arago nous a fait connaître des méthodes photométriques plus exactes et des instruments dont la construction repose sur les belles découvertes dont la science lui est redevable. C'est seulement alors qu'on a pu concevoir l'espérance de voir la photométrie prendre dans les sciences un rang dont l'importance résulte des problèmes difficiles qu'elle est appelée à résoudre.

13. Dans ses premières recherches, Bouguer conclut les rapports des intensités de deux lumières des distances où elles doivent être placées relativement à l'œil pour produire des sensations identiques. Plus tard, dans une seconde édition de ses OEuvres, publiée par Lacaille en 1760, il a indiqué, comme moyen photométrique, l'éclairement égal de deux morceaux de papier blanc de même dimension vus directement sur un même plan, et derrière lesquels on place à des distances variables les lumières qu'on veut comparer. Lambert a publié en 1760 un Traité complet de photométrie. Il mesurait les intensités des lumières par un procédé qui diffère peu de celui de Bouguer, de même que celui indiqué par Ritchie. Rumfort employa comme moyen photométrique l'égalité des ombres projetées par un corps opaque placé entre un papier blanc et les corps lumineux.

14. Tous ces procédés sujets à de graves incertitudes que nous signalerons par la suite ne peuvent être employés dans la mesure des lumières instantanées. D'une part, l'œil est

impressionné pendant un temps trop court pour saisir les rapports d'intensité; d'un autre côté, il arrive souvent que la lumière instantanée anéantit l'effet produit par la lumière fixe à laquelle on la compare, malgré l'inégalité des deux éclairements, et la lumière instantanée étant plus faible que l'autre.

15. Les photomètres par absorption ne reposant sur aucun principe démontré, nous n'avons plus à nous occuper que de deux méthodes proposées par M. Arago. Elles reposent sur ce fait, que deux faisceaux de lumière ayant des couleurs complémentaires donnent de la lumière blanche, lorsqu'on les superpose, s'ils ont la même intensité.

16. Le premier moyen consiste dans un appareil à anneaux colorés disposés perpendiculairement sur une feuille de papier blanc qu'ils partagent en deux parties égales. L'œil, étant placé à très-peu près dans le plan des anneaux produits par la lumière réfléchie sur les deux parties du papier, verra des systèmes d'anneaux réfléchis ou transmis suivant qu'on éclairera plus ou moins que l'autre une des parties du corps réfléchissant. Si les intensités des rayons réfléchis sur les deux faces de l'appareil par les deux papiers sont égales, on verra complétement disparaître les anneaux.

17. L'appareil que M. Arago a fait connaître sous le nom de cyanomètre a été aussi employé par ce savant comme photomètre; sa construction repose sur ces deux principes découverts par l'illustre académicien : 1° Toutes les fois qu'un rayon de lumière polarisée traverse normalement un cristal de roche suffisamment épais et taillé perpendiculairement à l'axe de cristallisation, on aperçoit deux images complémentaires en recevant ce rayon sur un prisme de spath d'Islande achromatisé. 2° Quand un rayon de lumière tombe sur un verre diaphane, il y a toujours autant de lumière polarisée par réflexion que par réfraction.

18. Le photomètre de M. Arago est formé d'un tube de cuivre noirci intérieurement à l'extrémité duquel on dispose une pile de glaces, faisant avec l'axe du tube un angle égal à l'angle de polarisation du verre.

Perpendiculairement et parallèlement à ce même axe, on place verticalement et à égale distance du centre de la pile de glaces deux feuilles de papier derrière lesquelles sont placées les lumières soumises à l'expérience. Les rayons lumineux envoyés par les papiers éclairés sont polarisés les uns par réflexion, les autres par réfraction, et sont reçus, après avoir traversé une plaque de cristal de roche, sur un prisme de carbonate de chaux achromatisé. On aperçoit alors deux images qui doivent être incolores, si les papiers sont également éclairés, chacune d'elles étant produite par la superposition de deux faisceaux de couleurs complémentaires de même intensité, l'un appartenant à la lumière réfléchie et l'autre à la lumière transmise.

19. La précision incontestable de ces appareils, quand il s'agit de lumières fixes et non colorées, m'a fait regretter de ne pouvoir les employer. Non-seulement ils sont inapplicables pour des lumières électriques toujours colorées; mais dans les circonstances où j'étais placé, il m'était impossible de distinguer les couleurs des images produites, soit à cause de la rapidité de leur formation et de leur faible durée, soit à cause de leur faiblesse.

20. Plutôt que d'abandonner une étude qui me promettait d'importants résultats, j'ai fait de nombreux efforts pour découvrir une nouvelle méthode photométrique applicable aux lumières instantanées, et j'ai été heureux de trouver un appareil simple et commode, ne le cédant en rien pour l'exactitude à tous les instruments que j'ai décrits et pouvant servir à la mesure des lumières colorées ou non colorées, permanentes ou instantanées. Les procédés photométriques dont je vais donner la description m'ont conduit à la détermination d'une unité photométrique, sans

laquelle les questions les plus importantes de l'optique ne pouvaient être traitées. Sans aucun contrôle, les expériences photométriques n'avaient aucun degré de certitude, et tous les physiciens ont senti depuis longtemps l'importance d'une mesure invariable; mais tous leurs essais pour l'obtenir ont été infructueux.

DESCRIPTION D'UN NOUVEAU PHOTOMÈTRE.

21. L'instrument que nous appellerons photomètre électrique a été construit d'après le principe suivant. Un disque de papier sur lequel on a tracé des secteurs noirs et blancs d'égale dimension, se mouvant avec une rapidité suffisante, paraît d'une teinte uniforme et grisâtre, si on l'éclaire avec une lumière blanche permanente. Ce phénomène bien connu est dû à la persistance de la sensation. Lorsqu'au lieu d'une lumière fixe, on emploie une lumière instantanée pour éclairer les secteurs, on aperçoit le disque comme s'il était fixe, les secteurs n'ayant pu se déplacer sensiblement pendant la durée de la lumière. L'œil apercevant dans ce cas, et avec une grande netteté, tous les détails du disque, nous acquérons déjà une notion sur son extrême sensibilité et sur la rapidité avec laquelle s'exerce la perception des objets et se forme notre jugement sur leur nature. Si le disque éclairé par une lumière permanente est subitement illuminé par une lumière instantanée, une étincelle électrique par exemple, on verra, pour une intensité convenable de cette dernière, apparaître les secteurs. Si l'on affaiblit successivement la lumière instantanée, il arrivera une époque où les secteurs disparaîtront, et le disque paraîtra éclairé d'une teinte uniforme. Dans ce cas, la lumière instantanée est une fraction de la lumière permanente, variable avec l'œil de l'opérateur, mais invariable pour un même œil, les circonstances de vision restant les mêmes. En effet, à cause de la persistance de la sensation, la place qu'occupe un secteur noir, ne réfléchissant

pas la lumière de l'étincelle, a conservé l'éclairement primitif du fond; celle qu'occupe un secteur blanc renvoie à l'œil autant de lumière que la première, plus la lumière due à l'étincelle. Quand l'intensité de cette dernière représentera la limite de sensibilité de l'œil de l'observateur, le disque paraîtra uniformément éclairé. Le rapport entre les intensités des éclairements des secteurs noirs et blancs au moment où l'on cesse de les distinguer, peut, comme nous le verrons plus loin, varier de $\frac{1}{50}$ à $\frac{1}{120}$, suivant la sensibilité de l'œil de l'observateur. Quant au rapport entre l'intensité de la lumière de l'étincelle et celle de la lumière fixe, il dépendra des dimensions des secteurs noirs et blancs.

22. Le photomètre électrique se compose des parties suivantes que nous examinerons successivement :

1° Une machine électrique; 2° des condensateurs; 3° un micromètre destiné à mesurer les distances d'explosion de l'étincelle électrique; 4° le photomètre; 5° des conducteurs d'une forme et d'une nature particulières; 6° enfin l'appareil destiné à renfermer les lumières permanentes.

La *Pl. II* renferme le dessin et la disposition de toutes les pièces rapportées à une échelle indiquée dans les figures.

Si les secteurs sont égaux, et c'est le cas de ces expériences, le rapport entre la lumière instantanée et la lumière fixe sera la moitié de celui trouvé par expérience. En effet, supposons que la sensibilité de l'œil soit $\frac{1}{60}$; quand les secteurs disparaissent, le rapport entre la lumière électrique et celle envoyée par le disque sera $\frac{1}{60}$, et par conséquent la lumière électrique ne sera que $\frac{1}{120}$ de l'éclairement que produirait la lumière fixe sur un disque parfaitement blanc, puisque le disque en mouvement ne nous envoie que la moitié de la lumière qu'il réfléchirait s'il était en repos et parfaitement blanc. L'intensité de la lumière électrique donnée par expérience ne serait que $\frac{1}{180}$ de la

lumière fixe, si la surface noire était les deux tiers de la surface blanche.

23. *Machine électrique.* — Comme appareil électrique, j'emploie une machine AA, *fig.* 1 et 2, *Pl. II*, placée dans une chambre distincte de celle qui contient le photomètre proprement dit. Cette machine est composée de deux conducteurs réunis entre eux par une traverse horizontale CC, portant une tige CD. La traverse CC est mobile autour d'un axe horizontal, et la pièce CD peut être allongée ou raccourcie, afin d'isoler la machine électrique du condensateur. Il y a nécessité absolue d'éloigner convenablement du condensateur la boule D. Sans cette précaution, la machine, qui ferait alors partie de la surface supérieure du condensateur, n'étant pas toujours également chargée au moment de l'explosion, rendrait variable la lumière de l'étincelle.

Malgré tous les travaux dont les machines électriques ont été le sujet, je crois rendre service aux professeurs de physique en leur indiquant les précautions à prendre pour obtenir de ces instruments un service régulier et constant dont j'ai senti le besoin dans des recherches longues et pénibles.

24. L'expérience ayant montré qu'on développe de très-grandes quantités d'électricité en frottant les métaux avec des corps mauvais conducteurs, comme du verre par exemple, j'ai recouvert les coussins d'une machine avec des feuilles d'étain, et je me suis servi avec un grand succès, dans mes leçons à la Faculté des Sciences, d'un appareil ainsi disposé.

Le métal frotté joint, à l'avantage de développer beaucoup d'électricité, la propriété de communiquer rapidement au sol celle qu'il acquiert par le frottement. Il arrive alors promptement à son état naturel, condition indispensable pour qu'une machine fonctionne le plus utilement possible. L'action physiologique des étincelles produites par une machine dont les coussins sont métalliques est beaucoup

plus énergique que dans les machines préparées comme à l'ordinaire.

Si j'ai renoncé à l'emploi de coussins à surface métallique, c'est que dans des expériences nombreuses l'étain se déchire et l'appareil est mis hors de service. Je suis cependant persuadé qu'on obtiendra des effets énergiques et constants en préparant convenablement des coussins dont la surface sera formée d'un métal non oxydable, et l'on évitera ainsi toute la peine qu'exigent, avec les coussins ordinaires, les précautions suivantes.

25. On ne parvient jamais à obtenir de bons effets avec une machine électrique, sans avoir préalablement métallisé les coussins. On emploie, pour cela, l'amalgame ordinaire d'étain et de zinc qu'on réduit en poudre impalpable. Après avoir chauffé les coussins, on passe un peu de suif sur leur surface et on les frotte ensemble de manière à les imprégner également et parfaitement de matière grasse. Cela fait, on promène leur surface sur de l'amalgame étalé sur du papier chaud; et quand ils sont convenablement couverts de métal, on les frotte fortement l'un contre l'autre, jusqu'à ce qu'ils montrent une couche métallique parfaitement homogène et lisse. C'est dans cet état qu'on les recouvre d'or mussif réduit en poudre, de la même manière qu'on les a recouverts d'amalgame. Les physiciens et les constructeurs d'instruments attachent une grande importance au choix de l'or mussif, et il leur est arrivé aussi souvent qu'à moi, sans qu'ils puissent s'en rendre compte, de trouver du bisulfure d'étain absolument inerte, pour ne pas dire plus. On doit évidemment attribuer ces effets variables à l'impureté de l'or mussif, puisque des produits purs doivent toujours conduire à des résultats identiques. En effet, on est dans l'habitude d'employer l'or mussif en morceaux; dans ce cas, pour ne pas altérer les coussins et rayer les plateaux, il doit être onctueux, et par conséquent peu chauffé; mais alors il contient, comme je m'en suis assuré, du chlorhydrate

d'ammoniaque dont les propriétés hygrométriques et conductrices détruisent complétement l'action qu'on veut obtenir: j'ai trouvé, dans de l'or mussif livré par les meilleurs fabricants, jusqu'à 50 pour 100 de sel ammoniac. Avant d'employer le bisulfure, il est nécessaire de le priver des sels étrangers qu'il renferme. Pour cela, je le réduis en poudre et le lave sur un filtre, jusqu'à ce qu'il n'indique plus la présence de sel ammoniac, puis je le sèche et l'emploie en poudre sur un papier chauffé. Depuis que je me sers de ce mode de purification, je n'ai jamais eu le moindre accident, ni la plus petite interruption dans les machines électriques destinées à mes leçons ou à mes expériences.

Quel est le rôle de l'or mussif dans les appareils électriques? Malgré l'opinion de quelques physiciens qui attribuent à cette substance un rôle électrochimique résultant de sa décomposition par le frottement, nous pensons que l'or mussif n'éprouve qu'une très-légère altération, qu'il est électrisé par simple frottement, et d'autant plus qu'il est moins adhérent aux coussins, parce qu'alors les points frottés deviennent plus nombreux. La surface métallique inférieure dont nous avons reconnu l'importance aurait pour effet de décharger plus promptement de leur électricité les particules non conductrices de l'or mussif.

26. *Des condensateurs.* — Les condensateurs employés dans mes expériences sont plans et formés de lames de verre recouvertes, sur chacune de leurs faces, d'une feuille mince d'étain. Sous cette forme, on pouvait facilement mesurer leur surface et leur épaisseur et apprécier leur degré d'homogénéité. EF, *fig.* 1 et 2, *Pl. II,* représente un condensateur disposé pour expérience entre deux plateaux métalliques P et P′, fixés à des tiges métalliques PX et P′X′. La première est invariablement fixée, la seconde est mobile dans une douille Z.

Ayant reconnu qu'au moment de l'explosion une forte lueur rougeâtre entourait le bord des feuilles d'étain du condensateur, j'ai pensé qu'une quantité plus ou moins

grande d'électricité formait alors un courant dérivé à la surface des carreaux, et que ce courant, variant avec la tension, devait, en annulant partiellement l'effet lumineux qu'aurait produit la décharge complète, occasionner de grandes erreurs dans les expériences. Pour éviter cet inconvénient d'une décharge partielle à la surface du verre, j'ai ajouté à mes cadres les dispositions suivantes. L'étain étant collé sur le verre dont la surface doit dépasser la lame métallique de 6 ou 8 centimètres, on vernit à chaud, avec une dissolution de bonne cire d'Espagne dans l'alcool, non-seulement la partie nue du verre, mais encore 1 centimètre au moins de la surface métallique. Les couches de vernis successivement déposées doivent former une épaisseur de $\frac{1}{4}$ à $\frac{1}{2}$ millimètre. On coule ensuite sur le condensateur fortement chauffé un cadre d'une matière isolante (cire d'Espagne ou mélange de cire et de gomme laque), ayant environ 2 millimètres d'épaisseur et 4 à 5 centimètres de largeur, et recouvrant l'étain sur une étendue de 1 centimètre au moins. Un condensateur ainsi préparé peut, sans éprouver la moindre perte, produire des étincelles qui ont jusqu'à 2 centimètres de longueur. Quelquefois une trop grande tension a déterminé la rupture du mastic au moment de la réaction produite par l'explosion.

27. *Des conducteurs.* — Dans une chambre entièrement tendue d'une étoffe noire et ne recevant aucun rayon de lumière (la pièce qui renfermait la machine et le condensateur étant elle-même complétement fermée au jour), étaient placés les autres appareils. MN représente la cloison de séparation des deux chambres. Deux tubes de verre KH, K′ H′, mastiqués dans des viroles à vis K et K′, étaient fixés dans des écrous disposés sur une planche clouée sur le mur. Les tubes de verre, extérieurement et intérieurement vernis à la cire d'Espagne, étaient traversés par des tiges de laiton VX et V′Z, maintenues au centre des tubes par des bouchons de liége recouverts d'une couche isolante. Je me suis assuré que pour de fortes charges il n'y avait aucune

perte par ces supports. Les tubes de verre étaient encore isolés du mur qu'ils traversaient librement par un gros cylindre de résine. Les armures des condensateurs communiquaient, par les conducteurs métalliques VG et V'G', à des colonnes de mercure contenues dans des rigoles LL, L'L' creusées dans des cylindres de bois et vernies intérieurement avec de la cire d'Espagne noire. Ces conducteurs, comme tous les autres accessoires de l'appareil placés dans la chambre noire, étaient recouverts d'un vernis d'un noir mat, de manière à éviter toute réflexion. Les tiges VG, V'G', amalgamées sur tous les points plongeant dans le mercure, aboutissaient aux extrémités opposées des canaux LL, L'L', de *telle sorte que le circuit parcouru par le courant restait constant.* Le cylindre L' L' est isolé sur des pieds de verre recouverts d'une couche de gomme laque noircie. LL est fixé au support qui reçoit l'appareil où jaillit l'étincelle. Ce support en bois, construit comme la pièce fixe d'une machine à raboter, est désigné par les lettres Q'Q; il est cloué sur une table solidement fixée au mur et au plancher; il porte sur une de ses faces une division en millimètres $\alpha\beta$. L'appareil qui est le siége de l'étincelle est mobile sur QQ' et peut être amené, au moyen d'une chaîne sans fin à la Vaucanson et d'une manivelle, à diverses distances du photomètre. La pièce portant l'étincelle est composée d'une planche *ab*, *fig.* 1, supportant deux tiges verticales, l'une en verre $a\gamma$, et l'autre en cuivre $b\delta$. En I est invariablement fixé, par une vis de pression, un conducteur métallique plongeant en ω dans le mercure; ce conducteur est terminé en T' par une boule montée à vis. Un autre conducteur TS, portant aussi une boule vissée T, est mis en mouvement au moyen d'une vis micrométrique RS donnant le demi-millimètre. La communication avec le sol est établie par le conducteur δbYL, dont la partie YL plonge dans la rigole de mercure LL. Les supports *oo*, fixés sur la table par des vis de pression, portent une rainure qui permet d'établir le parallélisme entre les rigoles LL, L'L'.

28. *Appareil micrométrique.* — L'appareil micrométrique est représenté sur de plus grandes dimensions dans les *fig.* 3 et 4, *Pl. II,* où il est au tiers de sa grandeur. $\pi'\mu'$ est une règle divisée en demi-millimètres, $\mu\pi$ un cercle divisé en cinquante parties, donnant, par conséquent, le centième de millimètre, et R un disque de verre donnant le mouvement à la vis et destiné à empêcher l'observateur de recevoir des commotions et de distraire une partie de la décharge. Ce micromètre a été construit avec le plus grand soin par M. Soleil. Il est à peu près semblable aux micromètres des appareils de diffraction du même constructeur.

29. *Appareil photométrique.* — Représenté par φ, *fig.* 1, *Pl. II,* le photomètre est essentiellement constitué par un disque de papier épais, ayant 8 centimètres de diamètre, sur lequel on a tracé 60 secteurs noirs et blancs, alternatifs et de même dimension, n° 1, *fig.* 7, *Pl. III.* Les blancs sont formés par le papier dans son état naturel, et les noirs ont été produits avec une couleur connue dans le commerce sous le nom de *noir de lampe.* Cette substance est infiniment préférable à l'encre de Chine, qui ne donne jamais un noir assez mat, et privé entièrement de pouvoir réfléchissant. Le disque de papier était collé sur un support de cuivre, fixé par une douille à l'axe principal d'un mouvement d'horlogerie contenu dans la boîte $\varphi\varepsilon$, *fig.* 1, *Pl. II.* A l'aide d'une détente, on pouvait arrêter ou faire mouvoir le disque, dont la vitesse variable pouvait atteindre un maximum de 200 à 250 tours par seconde environ.

30. *Lumière fixe.* — La lumière fixe est produite par une très-bonne lampe Carcel A″, *fig.* 5, *Pl. II;* son éclairement est constant pendant une ou deux heures, si l'on a soin de ne pas lui faire produire son maximum de lumière, et si l'on attend que l'air qui entretient la combustion soit arrivé à une température uniforme. Cette lampe A″, *fig.* 5, est renfermée dans une boîte en bois noircie B″B″C″D″, semblable à celle des fantasma-

gories. Tout le système se meut sur un chemin à rainure, et le centre de la flamme est indiqué, *fig.* 5 et 6, *Pl. II*, par une pointe O″ sur la règle centrale divisée U″V″. L'axe U″V″ du chemin est-perpendiculaire sur celui du support QQ′, et le plan du disque photométrique fait, avec chacune de ces lignes, un angle de 45 degrés. Le centre ε, *fig.* 1 et 2, *Pl. II*, des secteurs, celui de la flamme de la lampe, et l'étincelle électrique sont contenus dans un même plan horizontal. L'œil de l'observateur, dont la tête est enveloppée d'un capuchon de laine noire qui s'oppose à toute impression de lumière autre que celle du photomètre, regarde le disque au travers d'un tube *a″b″* noirci intérieurement et extérieurement, ayant son axe perpendiculaire au plan du disque. Il est, en outre, diaphragmé de manière que l'observateur n'aperçoit que les secteurs. J'ai obtenu, en regardant avec un seul œil, des résultats plus constants qu'en employant les deux. Dans ce dernier cas, la sensibilité est, il est vrai, plus grande; mais si le tube est trop étroit, chaque œil n'aperçoit qu'une partie du champ du disque; de là résulte une grande variation dans la vision. Si le tube est trop large, on reçoit une grande quantité de lumière étrangère qui nuit beaucoup aux opérations. J'ajouterai enfin que j'ai dû abandonner, comme vicieux, l'emploi des lunettes destinées à grossir les secteurs.

L'appareil étant disposé de manière à faire varier, 1° la distance d'explosion de l'étincelle; 2° la distance de l'étincelle au photomètre; 3° celle de la lumière fixe à ce même instrument, nous allons entrer dans les détails des expériences.

EXPÉRIENCES PHOTOMÉTRIQUES. UNITÉ PHOTOMÉTRIQUE.

31. J'ai disposé sur son support un condensateur ayant 4 décimètres carrés de surface, et j'ai placé la lampe à une distance indéterminée du photomètre; puis, après avoir écarté les boules de 2 ou 3 millimètres, j'ai avancé l'é-

tincelle jusqu'à ce que les secteurs devinssent très-visibles. En continuant à faire jaillir des étincelles, j'ai éloigné le chariot du photomètre, jusqu'à ce que le disque devînt à peu près uniformément blanchâtre, et c'est le rapport entre l'étincelle et la lumière de la lampe à cet instant que j'ai pris pour terme de comparaison dans le tableau suivant. Il est évident que, si rien ne change dans la lumière fixe ou dans la vision, les secteurs disparaîtront toujours quand la lumière électrique sera à la lumière fixe dans le même rapport. Dans mes premières expériences, je n'ai pris aucune mesure absolue, et les nombres rapportés plus bas représentent simplement des divisions des échelles : ainsi 41 signifie que l'index marquait 41 demi-millimètres, et le nombre 75, que l'index du chariot portant l'étincelle était sur le n° 75 de la division de la règle $\alpha\gamma$. Je désignerai par X la distance d'explosion, et par Y celle de l'étincelle au photomètre.

Tableau N° I.

X, valeur arbitraire.	Y, valeur arbitraire.		Valeur moyenne.	Différence.
mm	mm	mm	mm	mm
41	75	83	79	"
42	170	173	171	92
43	260	262	261	90
44	361	363	362	101
45	455	465	460	98
46	550	554	552	92
			Moyenne.....	94

Dans ce premier essai, les deux observations pour chaque station ont été faites de la manière suivante, constamment employée dans tout le cours de mes recherches. Après avoir obtenu, par exemple, le nombre 75, on remettait le chariot assez près du photomètre pour voir nettement les

secteurs, et lorsque j'avais, en éloignant suffisamment l'étincelle, obtenu la limite où le disque apparaissait uniformément teint, on apportait une lumière pour lire le n° 83 de l'échelle.

32. Les expériences précédentes, dans lesquelles la plus grande différence entre deux observations faites pour une même station ne s'élève pas à 1 centimètre, m'ont permis d'établir que le photomètre électrique jouit des avantages suivants :

1°. Les secteurs disparaissent presque brusquement, et l'on n'a pas à craindre les incertitudes inhérentes aux photomètres basés sur l'égalité des ombres ou des papiers éclairés. Avant la disparition complète des secteurs, on aperçoit des lignes sombres au point de leur réunion ; ces lignes paraissent dues à un contraste de teinte, et peut-être de couleur. Je les ai toujours choisies pour marquer la limite d'éclairement.

2°. Lorsque, pour des lumières colorées, les autres photomètres sont inapplicables, le mien acquiert plus de sensibilité, parce que, dans ce cas, les secteurs diffèrent non-seulement par la teinte, mais encore par la couleur.

3°. Le photomètre électrique est applicable à toutes les lumières instantanées. Après avoir parlé de la supériorité de cet instrument, nous signalerons, comme cause d'erreur dans son emploi, une légère diminution dans la sensibilité de l'œil, fatigué par l'éclat continu des lumières, les variations de la lampe et celles de l'étincelle. Ces dernières, très-faibles à la vérité, sont dues au changement d'état de l'atmosphère, ainsi qu'au déplacement des points où s'effectue la décharge. Nous dirons enfin qu'il peut régner une légère incertitude sur l'instant qu'on doit prendre comme limite de l'action de la lumière instantanée. L'observateur doit faire tous ses efforts pour voir toujours de la même manière dans une série d'expériences. Nous avons autant que possible, pour mettre tous nos résultats en parfait accord, employé, comme pôle

de décharge, des boules très-petites ou des ellipsoïdes, maintenu uniforme la température de la chambre où était placé le photomètre, et effectué sans aucune interruption une même série d'observations.

33. En opérant dans les conditions précédentes, j'ai trouvé que l'intensité de la lumière d'une étincelle électrique, produite par la décharge d'un condensateur dans des conditions constantes, était invariable, et cela quel que soit le temps que l'on mette à charger le cadre. Il est visible, en effet, que l'explosion n'arrive jamais qu'au moment où la tension du fluide est capable de vaincre la résistance du circuit.

Ce fait bien constaté nous conduit naturellement à comparer toutes les lumières à une étincelle électrique, et à chercher, dans les lois de la production de la lumière électrique, les bases d'une unité photométrique invariable. La découverte d'une unité exigeant, quelle qu'en soit la nature, la connaissance ou la création de moyens de mesure précis ou constants, nous avons dû chercher les moyens de soumettre à des expériences de vérification l'élément photométrique le plus important.

34. *De la sensibilité de l'œil et de sa mesure.* — L'exactitude des expériences photométriques dépend de la sensibilité de l'œil. Il faut, pour apprécier leur degré de précision, pouvoir mesurer facilement cette sensibilité pour des lumières ayant des intensités et des couleurs quelconques.

Bouguer avait senti toute l'importance de cette question qu'il a résolue en partie dans ses belles recherches sur la photométrie. Malgré l'imperfection de ses méthodes et les difficultés qu'elles présentent dans leur emploi journalier, Bouguer était parvenu, à force d'habileté et d'expériences, à des résultats qu'on doit regarder comme suffisamment exacts. Le savant physicien expose ainsi cette partie de ses recherches :

« 35. *Observations faites pour déterminer quelle force*

» *il faut qu'ait une lumière pour qu'elle en fasse disparaî-*
» *tre une autre plus faible.* — Nous mettrons à la tête de
» toutes nos observations celles qui nous ont appris la force
» que doit avoir une lumière pour rendre absolument in-
» sensible par sa présence l'effet d'une autre lumière beau-
» coup plus faible. Tous nos organes, les plus délicats
» comme les plus grossiers, sont sujets à des délimitations
» à peu près semblables. De même qu'un grand bruit nous
» empêche d'en entendre un plus faible, nous ne voyons
» pas, en présence d'une forte lumière, une autre dont
» l'intensité est beaucoup moindre, si les deux frappent
» notre rétine dans le même endroit.

» Ayant mis une bougie à 1 pied de distance d'une
» surface très-blanche, j'ai placé à côté de la bougie une
» règle d'une certaine longueur, et j'ai ensuite éloigné
» une bougie de même grosseur que la première, jusqu'à
» ce que je cessasse de distinguer l'ombre de la règle que
» donnait la deuxième bougie. L'ombre était très-sensible,
» lorsque je n'ai porté cette bougie qu'à 4 ou 5 pieds de
» la surface. Tout l'espace que cette ombre occupait était
» cependant éclairé par la première; mais à côté de cet
» espace, la lumière était augmentée d'une seizième ou
» d'une vingt-cinquième partie par les rayons de l'autre
» bougie, et cette augmentation était très-sensible. Elle
» l'était encore un peu lorsque je portai la seconde bougie
» à 6 ou 9 pieds; et enfin, elle disparut, ou, pour m'ex-
» pliquer autrement, toute la surface me parut d'une blan-
» cheur absolument uniforme, lorsque je mis cette même
» bougie à environ 8 pieds de distance. Ainsi, la distinction
» entre les deux lumières n'a cessé d'être visible que lors-
» que la petite partie ajoutée a été environ soixante-quatre
» fois plus faible que la première. J'aurais pu tirer assez
» aisément du même corps lumineux les deux lumières
» que je comparais; mais j'ai répété l'expérience plusieurs
» fois, et j'ai eu soin de substituer une bougie à la place de

» l'autre, pour voir si elles éclairaient également. » (Bouguer, *Traité d'Optique sur la gradation de la lumière*, publié par Lacaille en 1760, page 51.)

Plus loin, l'auteur que nous venons de citer dit que cette sensibilité doit varier avec l'œil de l'observateur, mais qu'il a cru reconnaître que pour son organe elle était indépendante de la force de la lumière. M. Arago, de son côté, a répété et varié les expériences de Bouguer, et il a eu l'obligeance de nous apprendre qu'il avait expérimenté avec des lumières colorées. Il est, en outre, arrivé à ce résultat important : quelle que soit la limite à laquelle on parvient par le procédé de Bouguer, on ira encore au delà en faisant mouvoir l'ombre sur le fond éclairé.

36. Le procédé que je viens de décrire, d'un emploi difficile quand il s'agit d'exécuter un grand nombre d'observations et de les comparer, présente des inconvénients signalés par Bouguer lui-même, page 54 de son ouvrage. Il arrivera souvent, dit ce savant, qu'on n'interceptera pas assez toutes les lumières étrangères ; quelque léger reflet se mêlera avec les rayons dont on compose la force ; on ne les rapprochera pas assez ; ils seront de couleurs différentes, et peut-être encore que le fond des yeux de l'observateur, indépendamment du point où s'insère le nerf optique, ne sera pas partout de même sensibilité.

37. A la méthode de Bouguer j'ai ajouté la suivante, qui me paraît en partie à l'abri des défauts que je viens de signaler dans la première. Je prends un disque de papier blanc, n° 2, *fig.* 7, *Pl. III*, ayant environ 6 centimètres de diamètre. Sur ce disque, je trace un secteur dont la surface est dans un rapport donné avec celle du cercle ; je prendrai comme exemple $\frac{1}{60}$ pour représenter ce rapport. Je noircis ensuite une portion *mn* de ce secteur. Je fixe, au moyen de colle de poisson, le disque en papier sur un disque en cuivre de même diamètre portant de petits appendices destinés à le maintenir dans l'appareil, *fig.* 8, 9 et 10, *Pl. III*, qui

n'est autre chose qu'un cercle en cuivre creusé pour recevoir à frottement le disque, n° 1, *fig.* 7. A l'aide d'une tige creuse *cd*, on peut disposer l'appareil, *fig.* 10, sur un axe mis en mouvement par un mécanisme d'horlogerie qui lui imprime une vitesse de deux à trois cents tours par seconde. De petits évasements pratiqués dans le rebord du disque formant support permettent d'enlever, au moyen d'une épingle, le disque mobile qu'on peut ainsi remplacer très-rapidement par un autre.

Lorsque le cercle, n° 2, *fig.* 7, est en mouvement rapide, le secteur *mn* représente, à cause de la persistance de la sensation, une couronne dont l'éclairement est de $\frac{1}{60}$ plus faible que celui du fond, puisque la partie noire *mn* enlève à cette couronne $\frac{1}{60}$ de la lumière qu'elle recevrait sans sa présence. L'œil qui apercevra cette lumière sur le fond sera sensible au soixantième.

J'ai construit plusieurs disques dans lesquels j'ai fait varier le rapport par dixièmes, depuis $\frac{1}{10}$ jusqu'à $\frac{1}{120}$. En essayant différentes vues, j'ai trouvé que pour celles que l'on considère comme faibles, la sensibilité a varié de $\frac{1}{10}$ à $\frac{1}{70}$. Elle a été de $\frac{1}{80}$ à $\frac{1}{100}$ pour les vues ordinaires, et pour les bonnes vues, de $\frac{1}{100}$ à $\frac{1}{120}$ et au delà. J'ai rencontré deux personnes apercevant fort distinctement la couronne produite sur un disque donnant le $\frac{1}{120}$.

38. En faisant varier l'intensité de l'éclairement, j'ai trouvé que, quand il était suffisant pour qu'on pût facilement lire dans un in-octavo, la sensibilité ne variait pas pour un même individu. Ainsi, comme Bouguer l'avait reconnu, la sensibilité de l'œil est indépendante de l'intensité de la lumière. J'ai fait varier de plusieurs manières la puissance du rayon lumineux réfléchi par le disque. J'ai pris la lumière d'une carcel placée à diverses distances du disque, l'éclairement par un temps sombre et couvert ; j'ai opéré à la lumière diffuse après le coucher du soleil ; j'ai employé la lumière solaire réfléchie par un héliostat, et quelquefois

j'ai rendu le faisceau divergent au moyen d'une lentille. La distance de l'œil au disque est sans influence sur la sensibilité, pourvu qu'on n'atteigne pas une certaine limite déterminée par l'angle soutendu par la couronne.

39. Les résultats n'ont pas été modifiés quand j'ai changé le rapport entre le diamètre du disque et la largeur de la couronne. J'ai employé des disques dans lesquels la surface parcourue par le secteur noir était le tiers ou le quart de celle du cercle. J'ai placé la partie noire au bord du disque, *fig.* 7, n° 4, au centre n° 3, et entre le centre et la circonférence n° 2. Enfin, j'ai disposé sur un même cercle plusieurs portions noires appartenant à des secteurs ayant avec le cercle des rapports différents, n° 8, et j'ai employé le disque n° 5. Dans tous les cas, la limite de la sensibilité est restée invariable.

40. En éclairant le disque mobile par des lumières colorées, j'ai pu déterminer si la sensibilité de l'œil variait avec la nature des rayons lumineux. Sauf quelques restrictions dont je vais parler, j'ai trouvé que la limite de sensibilité est indépendante de la couleur. Ainsi, je vois aussi distinctement la couronne au $\frac{1}{100}$, soit que j'éclaire le disque par la lumière naturelle, soit que j'emploie des rayons colorés.

J'ai produit des lumières de diverses couleurs en faisant passer au travers de verres colorés les rayons du soleil ou ceux d'une lampe Carcel. Je me suis servi des couleurs d'un spectre, et enfin de l'appareil photométrique de M. Arago.

Les verres que je dois à l'obligeance de M. Bontemps ont tous été essayés au spectre. Excepté le verre rouge qui ne laissait passer que l'extrémité rouge du spectre, tous les autres laissaient passer toutes les couleurs en quantité variable. Quelques-uns, le rouge par exemple, absorbaient une telle quantité de lumière, qu'on voyait difficilement la couronne.

41. Dans les essais précédents, l'observateur ayant l'œil fixé sur le disque pendant un temps plus ou moins long,

nous ne pouvons affirmer que les limites de sensibilité, ainsi déterminées, resteront les mêmes quand l'éclairement sera instantané. Je me suis assuré par le moyen suivant que, dans ce dernier cas, la limite de sensibilité éprouvait peu de variations.

Après avoir éclairé les secteurs du photomètre par une lampe Carcel, j'ai placé une lumière électrique à la distance limite, puis j'ai fait varier, soit la distance de l'étincelle, soit celle de la lampe, de manière à rendre très-sensibles les secteurs. J'ai opéré pour diverses intensités d'éclairement. En comparant ainsi la variation de distance nécessaire pour produire l'apparence des secteurs à la distance absolue des lumières, j'ai trouvé, et cela résulte aussi des expériences que je citerai plus loin, qu'on pouvait prendre pour limite de sensibilité dans mes expériences photométriques les nombres obtenus pour les lumières fixes.

42. En soumettant à mes expériences plusieurs individus, j'ai constaté un fait de la plus haute importance pour la photométrie absolue, je veux dire pour la comparaison des lumières fixes à une lumière instantanée prise pour unité. J'ai trouvé que deux personnes qui avaient la même sensibilité donnaient, après avoir acquis suffisamment l'habitude des expériences, les mêmes nombres au photomètre électrique.

43. J'ai substitué aux papiers blancs éclairés par des lumières colorées, des papiers colorés éclairés par de la lumière naturelle. La limite de sensibilité m'a toujours paru plus petite dans ce dernier cas, et un peu variable avec la couleur des papiers. Je ne pense pas cependant qu'on doive regarder ce fait comme une exception à la règle que j'ai établie. Il est, en effet, à peu près impossible de se procurer des papiers uniformément colorés; la lumière qu'ils réfléchissent est toujours très-faible, et le noir qu'on dépose à leur surface adhère difficilement et réfléchit lui-même une quantité de lumière blanche qui varie dans des limites assez étendues,

relativement à la lumière réfléchie par les disques colorés. Cependant, pour des papiers rouges et bleus, je suis arrivé très-sensiblement à la limite obtenue par les autres moyens.

44. Ayant remarqué qu'à la limite de la couronne décrite par la partie noire du secteur, il y avait toujours un certain contraste qui, rendant la couronne plus apparente sur ses bords, aidait à sa vision, j'ai terminé la partie noire du secteur par une bordure frangée, nos 6 et 7, *fig.* 7.

45. Il résulte aussi des expériences que j'ai faites sur plusieurs individus, que la sensibilité de leur organe restant la même pour toutes les couleurs, ils éprouvaient, en fixant le disque éclairé par du rouge, une fatigue, un malaise qui indiquaient chez eux une espèce de répugnance pour cette couleur. Il serait curieux d'examiner si cet effet n'est pas produit sur quelques yeux par une couleur autre que le rouge. Nous n'avons examiné, dans ce travail, que les effets physiologiques qu'il nous importait de connaître pour la suite de nos recherches, laissant aux médecins le soin d'appliquer notre instrument dans l'étude des affections de la vue ou pour les progrès de la physiologie.

46. On doit à M. E.-T. Fechner une expérience fort curieuse que j'ai répétée avec succès, afin de savoir si le fait découvert par ce physicien n'aurait pas quelque influence sur mes résultats.

« Il est suffisamment connu, dit M. Fechner (*Annales de* » *Poggendorff*, t. XLV, p. 227), qu'un disque recouvert » de différentes couleurs en quantités déterminées, étant » soumis à un mouvement de rotation rapide, produit du » blanc ou du gris. Il est étonnant qu'on n'ait pas aperçu » un phénomène inverse du précédent. Si l'on fait tourner » très-rapidement un disque contenant des alternatives de » blanc et de noir, on aperçoit des couleurs. J'ai fait cette » observation par hasard, afin d'obtenir diverses teintes de » gris par le mouvement d'un disque; j'avais préparé un » disque de papier blanc de 18 pouces de diamètre, je l'a-

» vais partagé en dix-huit couronnes concentriques de même » largeur. La plus interne était entièrement noire ; la plus » proche contenait 20 degrés, et la suivante 30 degrés de » surface blanche, et ainsi de suite ; de manière que la der- » nière était entièrement blanche, n° 9, *fig.* 7, *Pl. III.* La » portion noire de la figure, quand on fait abstraction des » angles, représente une spirale d'Archimède. En faisant » tourner le disque (l'auteur ne donne pas la vitesse), je » fus étonné d'apercevoir des couleurs variables avec les » circonstances du mouvement du disque; ces couleurs n'a- » vaient pas pour mon œil une grande intensité, mais ce- » pendant elles n'étaient pas sans éclat. »

En faisant cette expérience telle que je viens de la décrire, j'ai trouvé, comme M. Fechner, que le noir et le blanc acquièrent des couleurs diverses. J'ai surtout remarqué une belle couleur indigo à la place du noir, et en même temps du rouge sur le blanc. Mais ce qu'il m'importait de constater, c'est que le phénomène ne se manifeste que pour une petite vitesse du disque, beaucoup moindre que celle employée dans mes expériences. J'ai toujours observé, en employant un mouvement de cent tours par seconde environ, des couronnes concentriques de teinte grise décroissante, fortement marquées, par le contraste, à leurs points de réunion. Ainsi, dans mes expériences, je ne puis craindre des effets de coloration analogues à ceux que je viens de signaler.

Nous devons probablement rattacher à la même cause le phénomène observé par M. Fechner, et celui récemment annoncé par M. Transon (*Institut,* n° 556). Si l'on fait pirouetter une pièce du jeu de domino sur le petit clou qui fait ordinairement saillie au centre de la face noire, on verra les points de la face numérotée échanger, à un certain degré de vitesse très-faible, leur couleur noire pour une teinte d'un rouge assez vif.

47. *Rapport entre l'intensité d'une lumière instantanée et sa distance à la surface éclairée.* — Les intensités

des étincelles électriques étant déterminées par la distance du chariot au photomètre, il devenait nécessaire de s'assurer si l'on pouvait appliquer aux lumières instantanées la loi des distances relatives aux lumières permanentes. Pour résoudre cette importante question de photométrie, j'ai procédé de la manière suivante : Après avoir amené la lampe et une étincelle d'une certaine force à des distances du photomètre pour lesquelles les secteurs disparaissaient, je faisais varier ces distances de manière à conserver le même effet sur le photomètre. Le résultat de ces essais est contenu dans le tableau suivant, où l'on a désigné, ainsi qu'on le fera toujours, par Z la distance de la lampe au photomètre, Y celle de l'étincelle.

Dans toutes mes premières recherches, je n'avais pas déterminé les distances absolues, mais seulement les différences des distances. Je donnerai néanmoins ces premières expériences :

Tableau N° II.

Z.	Y.		Moyenne.	Différence.
mm	mm	mm	mm	mm
A + 000....	160	161	160	"
A + 100....	260	263	261	101
A + 200....	365	360	362	101
A + 250....	410	405	407	45

Tableau N° III.

Z.	Y.		Moyenne.	Différence.
mm	mm	mm	mm	mm
A + 000....	150	150	150	"
A + 100....	250	252	251	101
A + 200....	350	351	351	100
A + 250....	401	401	401	50

A représente ici une valeur première indéterminée. Tous les nombres représentent des millimètres.

Dans le tableau suivant nous avons donné les valeurs absolues pour Z et Y.

R et r représentent les accroissements constants de z et de y.

TABLEAU N° IV.

z.	Y.		Moyenne.	Différence.	$\frac{Z}{Y}$	$\frac{R}{r}$
mm	mm	mm	mm	mm	mm	mm
540	406	408	407	"	1,32	1,20
640	491	487	489	82	1,30	"
740	571	567	569	80	1,30	"
840	648	648	648	79	1,29	"
940	740	734	737	89	1,28	"
1040	826	827	826	89	1,25	"
			Moyenne.....	83	1,29	

Dans le tableau n° IV, le rapport $\frac{Z}{Y}$ va toujours en diminuant. On trouvera peut-être l'explication de cette variation dans les remarques suivantes. La lumière électrique constante a un très-petit volume; il n'en est pas de même de la flamme de la lampe. Chaque point de cette flamme doit être considéré comme le sommet d'un cône lumineux ayant pour base l'ouverture de l'écran placé sur la boîte. L'obliquité des rayons lumineux que reçoit le disque a probablement une légère influence sur l'éclairement, quand la distance augmente. Pour cette raison on a soin d'observer le photomètre sur le rayon vertical. Nous citerons une autre cause d'erreur dans la nécessité de placer un verre sur la lampe Carcel. Sans aucun doute, les rayons soumis à une transmission à travers le verre et déviés en partie par le cylindre assez irrégulier que nous employons, doivent s'écarter un peu de la véritable loi que nous admettons pour repré-

senter les variations d'intensité dans la lumière avec la distance.

48. En tenant compte des causes d'erreur que nous venons de signaler, nous pensons qu'on peut, sans aucune incertitude, admettre que pour les *lumières instantanées, comme pour les lumières permanentes, les intensités sont inversement proportionnelles aux carrés des distances de ces lumières à la surface éclairée.*

49. Les tableaux n°s II et III, en montrant que Z croissant en progression arithmétique, Y croît aussi, suivant la même loi, contiennent les conséquences déduites du tableau n° IV. En effet, soient Z_1 et Y_1 les distances de la lampe et de l'étincelle pour lesquelles on cesse de voir les secteurs; soient m^2 et n^2 les intensités des lumières, permanente et électrique, à l'unité de distance du photomètre; soient $Z_1 + R$, $Y_1 + r$. Une nouvelle position des lumières donnant encore la limite de visibilité des secteurs, on aura, en observant que dans les deux positions le rapport des deux éclairements est le même,

$$\frac{m^2}{Z_1} : \frac{n^2}{Y_1^2} :: \frac{m^2}{(Z_1+R)^2} : \frac{n^2}{(Y_1+r)^2},$$

c'est-à-dire

$$\frac{Z_1}{Y_1} = \frac{Z_1+R}{Y_1+r} = \frac{R}{r};$$

par conséquent, la limite de visibilité sera atteinte toutes les fois que $\frac{R}{r}$ sera constant et égal au rapport des deux premières distances $\frac{Z_1}{Y_1}$. Si R croît en progression arithmétique, r devra suivre la même loi d'accroissement.

Il résulte encore des formules précédentes que, si l'on choisit l'étincelle de manière qu'à la limite les deux lumières soient à la même distance du photomètre, on cessera toujours de voir les secteurs quand les lumières seront éga-

lement éloignées du photomètre. On a, en effet, dans ce cas,

$$\frac{m}{n} = \frac{\frac{m}{Z_1}}{\frac{n}{Y_1}},$$

quation qui ne peut subsister qu'en posant $X_1 = Y_1$. Nous avons vérifié cette loi par expérience. Comme il est suffisamment démontré que la loi des distances est applicable aux lumières instantanées, nous emploierons cette loi pour l'appréciation des intensités des lumières électriques. Nous avons préféré faire varier les distances de l'étincelle, afin d'éviter les incertitudes inhérentes aux variations de la lampe.

50. *De la sensibilité du photomètre électrique.* — L'éclairement produit par la lampe restant constant, j'ai trouvé que les erreurs pour chaque position de l'étincelle étaient sensiblement indépendantes de sa distance au photomètre. Le maximum de variation dans le mouvement du chariot a été de 1 centimètre, les distances absolues ayant elles-mêmes varié depuis 30 jusqu'à 120 centimètres. Si les changements de sensibilité de l'organe devaient seuls influer sur les résultats, on devrait obtenir des variations de distance d'autant plus grandes que l'étincelle serait plus forte. L'expérience montre qu'elles sont indépendantes des intensités de la lumière électrique. Je ne vois, pour le moment, aucun moyen d'expliquer ce fait; et, l'admettant comme exact, nous trouvons alors que, pour les plus petites distances, l'erreur maximum dans mes expériences a été de $\frac{1}{15}$ environ, et, pour les plus grandes distances, de $\frac{1}{25}$.

Je suis arrivé sensiblement à ce résultat en laissant constante la lumière électrique et sa distance au photomètre, et en faisant varier la distance de la lampe. Je crois pouvoir répondre, dans tous les cas, d'une erreur moindre que $\frac{1}{20}$ dans toutes les expériences suivantes.

MESURE DE L'INTENSITÉ DE LA LUMIÈRE ÉLECTRIQUE PRODUITE PAR LA DÉCHARGE D'UN CONDENSATEUR.

51. *Variation de la lumière avec la distance d'explosion.* — La distance d'explosion est désignée par X, et la distance de l'étincelle au photomètre par Y. La lampe est à une distance non déterminée. Le condensateur a pour surface rectangulaire,

Base..... 150 millimètres.
Hauteur..... 150

Les premières valeurs de X et de Y sont indéterminées, c'est-à-dire que les nombres indiquent le numéro de l'échelle où se trouve le vernier. Le zéro de l'échelle n'est pas donné.

X est représenté par les divisions de l'échelle, qui sont des demi-millimètres. Y est donné en millimètres.

TABLEAU N° V.

X.	Y.		Moyenne.	Différence.
mm	mm	mm	mm	mm
44	180	195	187	"
46	290	290	290	103
48	385	395	390	100
50	495	492	493	103
52	595	595	595	102
54	695	700	697	102
56	790	790	790	93
58	890	"	890	100
			Moyenne.....	100

TABLEAU N° VI.

Surface du condensateur rectangulaire..... B = 300mm
H = 200

X.	Y.		Moyenne.	Différence.
mm	mm	mm	mm	mm
42	120	120	120	"
44	250	250	250	130
46	380	382	381	131
46	505	510	507	126
50	640	635	637	130
			Moyenne.....	129

TABLEAU N° VII.

Cadre circulaire. Surface, 40000 *millimètres carrés.*

X.	Y.			Moyenne.	Différence.
mm	mm	mm	mm	mm	mm
2,5	90	85	"	87	"
3,5	223	221	220	221	134
4,5	355	355	356	355	134
5,5	490	494	"	492	137
6,5	630	628	632	630	138
7,5	765	768	764	765	135
				Moyenne.....	135

X est donné en valeur absolue et en millimètres; Y est indéterminé: ainsi 90 indique que le vernier est sur le n° 90 de l'échelle. La distance du zéro de l'échelle au photomètre n'est pas connue.

TABLEAU N° VIII. — *Surface du cadre, 40 000 millimètres carrés.*

Y.	X.		Moyenne.	Différence.
mm	mm	mm	mm	mm
100	4,52	4,64	4,58	"
200	6,22	6,24	6,23	1,65
300	7,90	7,80	7,85	1,62
400	9,55	9,52	9,51	1,66
500	11,08	"	11,08	1,57
			Moyenne.....	1,62

Z indéterminé; X est donné en valeur absolue et en demi-millimètres.

Les deux séries d'expériences qui suivent ont été obtenues dans les mêmes conditions et successivement. Dans l'une, on a cherché les valeurs de Y correspondantes à des valeurs données de X; et, dans l'autre, on a cherché les valeurs de X, qui correspondaient à des valeurs déterminées de Y.

Les premières valeurs de Y, dans les deux cas, n'ont pas été déterminées en valeurs absolues; elles indiquent seulement la position du chariot sur la règle.

TABLEAU N° IX. — *Surface du cadre, 40 000 millimètres carrés.*

X.	Y.			Moyenne.	Différence.
mm	mm	mm	mm	mm	mm
7	155	146	"	151	"
9	256	256	254	255	104
11	354	350	352	352	97
13	460	454	455	456	104
15	552	554	557	554	98
17	655	650	"	652	98
				Moyenne.....	100

X est donné en valeur absolue et en demi-millimètres.

TABLEAU N° X.

Y.	X.		Moyenne.	Différence.
mm	mm	mm	mm	mm
150	7,00	"	7,00	"
250	9,10	9,10	9,10	2,10
350	11,10	11,12	11,11	2,01
450	13,02	13,04	13,03	1,92
550	15,00	14,98	14,99	1,96
			Moyenne.....	1,99

Ces deux tableaux, entre lesquels règne l'accord le plus parfait, montrent qu'on obtient les mêmes résultats en faisant varier X ou Y. Je ferai remarquer cependant qu'il est plus difficile d'opérer en faisant varier X. Les chances d'erreur sont moins grandes, quand Y est variable, X étant donné. En effet, en faisant avancer ou reculer les boules, on change à chaque instant, et pendant l'explosion, la résistance du circuit; et, comme la plus légère variation de X en produit une très-grande dans l'intensité de la lumière, on n'est jamais sûr d'être arrivé à la véritable valeur de X correspondante à une valeur donnée de Y. Enfin, malgré l'isolement obtenu par le cercle de verre verni, l'observateur reçoit toujours par influence des commotions ou actions électriques qui agissent sur son système nerveux, soit en modifiant la sensibilité de son organe, soit en agissant par surprise et lui faisant cligner l'œil. Ces actions, par influence, doivent en outre causer des pertes dans la décharge.

Ces considérations ne sont nullement hypothétiques, mais bien le résultat d'une longue expérience.

52. Les expériences contenues dans les tableaux précédents conduisent à ce résultat :

Lorsque les valeurs de X *croissent en progression arith-*

métique, les valeurs de Y *correspondantes croissent aussi en progression arithmétique.*

53. Après avoir établi cette première loi, j'ai cherché les rapports qui existent entre les valeurs absolues de X et de Y. Les expériences que j'ai exécutées dans ce but sont exposées dans les tableaux suivants.

TABLEAU N° XI. — *Surface du cadre....* H = 300^{mm}
B = 200

X.	Y.			Moyenne.	Différence.	$\frac{Y}{X}$	$\frac{R}{r}$
mm	mm	mm	mm	mm	mm	mm	mm
2,5	338	334	338	336	"	134	146
3,5	484	484	482	483	147	138	"
4,5	624	632	626	627	144	139	"
5,5	774	772	779	775	148	140	"
6,5	922	922	"	922	147	141	"
			Moyenne.....		146	138	

R et *r* représentent les raisons des deux progressions arithmétiques relatives à Y et X.

TABLEAU N° XII.

Z = 540^{mm}. — *Surface du cadre*, 40 000 *millimètres carrés.*

X.	Y.			Moyenne.	Différence.	$\frac{Y}{X}$	$\frac{R}{r}$
mm	mm	mm	mm	mm	mm	mm	mm
2,5	324	319	"	321	"	128	136
3,5	457	455	454	455	134	130	"
4,5	589	589	590	589	134	130	"
5,5	724	728	"	726	137	132	"
6,5	864	862	866	864	138	133	"
7,5	999	1002	998	999	135	133	"
			Moyenne.....		136	131	

TABLEAU N° XIII.

$Z = 540^{mm}$. — *Surface du cadre*, 40 000 *millimètres carrés.*

X.	Y.			Moyenne.	Différence.	$\frac{Y}{X}$	$\frac{R}{r}$
mm	mm	mm	mm	mm	mm	mm	mm
3,5	446	450	447	448	"	128	137
4,5	589	580	584	584	136	130	"
5,5	719	725	725	723	139	131	"
6,5	859	856	861	858	135	132	"
7,5	998	994	996	996	138	132	"
				Moyenne.....	137	130	

TABLEAU N° XIV.

$Z = 540^{mm}$. — *Surface du cadre*, 40 000 *millimètres carrés.*

X.	Y.			Moyenne.	Différence.	$\frac{Y}{X}$	$\frac{R}{r}$
mm	mm	mm	mm	mm	mm	mm	mm
3,5	444	444	339	442	"	126	132
4,5	574	574	569	572	130	127	"
5,5	705	709	"	707	135	128	"

Ces trois séries, obtenues à plusieurs jours d'intervalle, montrent l'exactitude des expériences et les faibles variations de la lumière fixe, lorsqu'on la place dans des conditions à très-peu près identiques.

Dans les séries 15 et 16 on avait modifié la conductibilité du circuit par le changement d'une partie du conducteur.

TABLEAU N° XV.

$Z = 540^{mm}$. — *Surface du cadre*, 40 000 *millimètres carrés.*

X.	Y.		Moyenne.	Différence.	$\frac{Y}{X}$	$\frac{R}{r}$
mm	mm	mm	mm	mm	mm	mm
3,5	407	409	408	"	116,6	118
4,5	526	527	526	118	117,0	"
5,5	637	652	644	118	117,0	"
6,5	764	764	764	120	117,0	"
7,5	881	884	882	118	117,0	"
8,5	999	1003	1001	119	117,0	"
		Moyenne.....		118	117,0	

TABLEAU N° XVI.

(Les conditions sont les mêmes que dans le précédent.)

X.	Y.			Moyenne.	Différence.	$\frac{Y}{Z}$	$\frac{R}{r}$
mm	mm	mm	mm	mm	mm	mm	mm
3,5	414	412	414	413	"	118,0	120
4,5	534	537	534	535	122	118,9	"
5,5	654	653	652	653	118	118,7	"
6,5	778	774	773	775	122	119,2	"
7,5	894	894	893	894	119	119,2	"
8,5	1011	1014	1013	1013	119	118,8	"
			Moyenne.....		120	118,8	

TABLEAU N° XVII. (Conditions précédentes.)

X.	Y.		Moyenne.	Différence.	$\frac{Y}{X}$	$\frac{R}{r}$
mm	mm	mm	mm	mm	mm	mm
2,5	320	322	321	"	128	123
3,5	445	446	445	124	127	"
4,5	566	567	566	121	125	"
6,5	813	810	811	245	125	"
7,5	940	935	937	126	125	"
		Moyenne.....		123	126	

TABLEAU N° XVIII. (Conditions précédentes.)

X.	Y.		Moyenne.	Différence.	$\frac{Y}{X}$	$\frac{R}{r}$
mm	mm	mm	mm	mm	mm	mm
2,5	318	319	318	"	127	127
3,5	445	450	447	129	127	"
4,5	570	575	572	125	127	"
5,5	700	695	697	125	126	"
6,5	830	830	830	133	127	"
7,5	954	960	957	127	127	"
		Moyenne.....		127	127	

TABLEAU N° XIX.

$Z = 540^{\text{mm.ca.}}$ — *Surface du cadre*, 90 000 *millimètres carrés.*

X.	Y.			Moyenne.	Différence.	$\frac{X}{Y}$	$\frac{R}{r}$
mm	mm	mm	mm	mm	mm	mm	mm
2,5	400	401	400	400	"	160	164
3,5	564	568	564	565	165	161	"
4,5	720	728	725	724	159	160	"
5,5	891	893	892	892	168	162	"
6,5	1050	1052	"	1051	159	161	"
7,5	1220	1221	"	1220	169	162	"
			Moyenne.....		164	161	

54. Les séries d'expériences comprises dans le n° 53 nous conduisent à la loi qui lie les intensités de la lumière électrique avec la distance d'explosion. En effet, les distances d'explosion étant proportionnelles aux distances de l'étincelle au photomètre, nous pouvons ainsi formuler cette loi :

PREMIÈRE LOI. — *Les intensités de l'étincelle électrique sont proportionnelles aux carrés des distances d'explosion.*

On démontre facilement que le résultat exprimé dans le n° 52 est la conséquence de cette loi. En effet, soient Y et Y',

X et X′ des valeurs successives des variables; on doit avoir $\frac{Y}{X}=\frac{Y'}{X'}$, et par suite, $\frac{Y}{X}=\frac{Y'-Y}{X'-X}=$ une constante K. Donc, si Y croît en progression arithmétique dont la raison est R, X croîtra en progression arithmétique. En appelant r la raison de cette progression, on doit avoir $\frac{R}{r}=K$; ce que l'expérience a confirmé.

RAPPORT ENTRE LES INTENSITÉS DE L'ÉTINCELLE ET LA SURFACE DES CONDENSATEURS.

55. *Influence de la forme des condensateurs.* — Quelle que soit la forme de la surface du condensateur, quand celle-ci a la même étendue, l'intensité de la lumière électrique est invariable. J'ai opéré avec des cadres circulaires, carrés et rectangulaires, de dimensions diverses et de même épaisseur, et vérifié par de nombreuses expériences l'exactitude de ce résultat.

56. *Influence de la grandeur des surfaces.* — Après avoir choisi des cadres ayant, autant que possible, la même épaisseur et provenant d'une même espèce de verre à vitre, j'ai construit des condensateurs ayant des surfaces différentes évaluées avec soin, et dont les formes étaient :

1°. Un carré de 150 millimètres de côté;

2°. Un carré de 200 millimètres de côté;

3°. Un rectangle ayant pour côtés 200 et 300 millimètres;

4°. Un rectangle ayant pour côtés 200 et 400 millimètres;

5°. Un carré de 300 millimètres de côté.

L'épaisseur était environ de $1^{mm},85$.

TABLEAU N° XX. — Z *et* X *indéterminés.*

Surface.	Rapport.	Y.	Y^2.	Rapport.
mm	mm	mm	mm	mm
22500	1,78	314	98596	1,78
40000	2,66	420	176400	2,67
60000	"	514	264196	"

TABLEAU N° XXI.

Racine carrée des surfaces.	Rapport.	Y.	Rapport.
mm	mm	mm	mm
150	1,33	444	1,36
200	1,63	604	1,63
244	"	724	"

TABLEAU N° XXII.

Racine carrée des surfaces.	Rapport.	Y.			Moyenne.	Rapport.
mm	mm	mm	mm	mm	mm	mm
150	1,33	404	402	389	398	1,26
200	1,63	504	499	500	501	1,53
244	1,89	604	597	594	598	1,90
283	"	759	759	764	761	"

TABLEAU N° XXIII. — X = 5^{mm}

Z = 540

Racine carrée des surfaces.	Rapport.	Y.			Moyenne.	Rapport.
mm	mm	mm	mm	mm	mm	mm
150	1,33	462	450	451	454	1,30
200	1,63	584	589	579	584	1,51
244	1,89	689	689	682	687	1,91
283	"	876	877	876	876	"

TABLEAU N° XXIV. (Conditions précédentes)

Racine carrée des surfaces.	Rapport.	Y.			Moyenne.	Rapport.
mm	mm	mm	mm	mm	mm	mm
150	1,33	461	454	457	457	1,31
200	1,63	599	604	604	602	1,59
244	1,89	728	732	731	730	2,03
283	"	934	939	939	937	"

TABLEAU N° XXV. (Conditions précédentes.)

Racine carrée des surfaces.	Rapport.	Y.			Moyenne.	Rapport.
mm	mm	mm	mm	mm	mm	mm
150	1,33	349	354	351	351	1,31
200	1,63	461	464	462	462	1,55
244	1,89	759	759	759	759	2,00
283	2,00	704	704	"	704	2,16
300	"	769	774	"	771	"

En ayant égard aux causes qui peuvent exercer quelque influence sur les résultats, et parmi lesquelles nous placerons en première ligne les petites différences dans les épaisseurs qui ont une très-grande action sur l'intensité, puis la nature des verres, nous pensons qu'on peut regarder comme suffisamment établie la loi suivante :

57. DEUXIÈME LOI. — *Les intensités de la lumière électrique sont proportionnelles aux surfaces des condensateurs.*

58. Afin de vérifier la loi précédente, j'ai fait varier X en laissant Y constant, et j'ai obtenu les séries suivantes:

TABLEAU XXVI. — Z = 540^{mm}. Y *indéterminé.*

Racine carrée des surfaces.	X.			Moyenne.	Rapport des rac. ca. des surfac.	Rapport.
mm	mm	mm	mm	mm	mm	mm
200	3,5	"	"	3,5	"	"
244	2,97	2,93	2,92	2,94	1,22	1,20
283	2,32	2,31	2,32	2,31	1,41	1,48

TABLEAU N° XXVII. — Z = 540^{mm}. Y *indéterminé.*

Racine carrée des surfaces.	Rapport.	X.			Moyenne.	Rapport.
mm	mm	mm	mm	mm	mm	mm
200	1,22	3,5	"	"	"	1,20
244	1,41	2,93	2,92	2,92	2,92	1,47
283	"	2,35	2,36	2,36	2,35	"

TABLEAU N° XXVIII. — Z = 540^{mm}. Y = 180.

Racine carrée des surfaces.	Rapport.	X.		Moyenne.	Rapport.
mm	mm	mm	mm	mm	mm
200	1,22	3,76	3,77	3,76	1,20
244	1,41	3,14	3,15	3,14	1,44
283	1,50	2,60	2,60	2,60	1,57
300	"	2,38	2,38	2,38	"

Ces tableaux confirment, autant qu'on peut le désirer, la loi énoncée précédemment.

59. *Rapports entre les intensités des lumières électriques et les épaisseurs des condensateurs.* — Pour mesurer les épaisseurs des condensateurs, je me suis servi de l'appareil micrométrique destiné à mesurer la distance d'explosion. J'ai placé une portion de la lame de verre verticalement entre les boules et déterminé son épaisseur en plusieurs

points en la posant entre les boules de telle manière qu'elle restait suspendue librement. La distance des boules me donnait l'épaisseur de la lame au point où, sous son propre poids, elle restait verticalement en équilibre soutenue par les boules. Les épaisseurs données sont les moyennes de huit ou dix observations.

Les condensateurs étaient des carrés ayant pour côté 300 millimètres.

TABLEAU N° XXIX.

Numéros des cadres.	Épaisseurs.	Racine carrée des épaisseurs.	Numéros des cadres.	Rapport des épaisseurs.	
	mm	mm			mm
1	1,31	1,14	$\frac{2}{1}$	$\frac{135}{114}$	1,18
2	1,83	1,35	$\frac{3}{1}$	$\frac{157}{114}$	1,27
3	2,51	1,57	$\frac{4}{1}$	$\frac{165}{114}$	1,44
4	2,75	1,65	$\frac{5}{4}$	$\frac{135}{114}$	1,58
5	3,24	1,80	$\frac{3}{2}$	$\frac{157}{135}$	1,16
"	"	"	$\frac{4}{3}$	$\frac{165}{157}$	1,05
"	"	"	$\frac{5}{4}$	$\frac{180}{165}$	1,09

TABLEAU N° XXX. — X = $4^{mm},5$. Z *indéterminé.*

N^{os} des cadres.	Y.		Moyenne.	N^{os} des cadres	Rapport.
	mm	mm	mm	mm	mm
1	1044	1044	1044	$\frac{1}{2}$	1,15
2	904	904	904	$\frac{1}{3}$	1,35
3	774	776	775	$\frac{2}{3}$	1,17

TABLEAU N° XXXI. (Conditions précédentes.)

N^{os} des cadres.	Y.			Moyenne.	Rapport.
	mm	mm	mm	mm	mm
1	1034	1044	1049	1042	$\frac{1}{2}$ ... 1,19
2	874	879	"	876	$\frac{1}{3}$ ... 1,39
3	744	752	"	748	$\frac{1}{4}$ ... 1,69
4	606	614	"	610	$\frac{1}{5}$ ... 1,84
5	559	560	"	559	$\frac{4}{5}$ ... 1,09

Le troisième et le quatrième rapport sont évidemment trop forts. L'intensité de la lampe avait certainement diminué, ce qui n'a rien d'étonnant si l'on remarque qu'il faut plus de quatre heures pour exécuter cette série, à cause du repos qu'on est obligé de prendre quelquefois. Malgré la puissance de la machine électrique que j'emploie, le nombre d'étincelles nécessaire à chaque expérience est tellement considérable, que la personne chargée de tourner le plateau est bientôt fatiguée. Ce qui constate aussi l'affaiblissement de la lampe, c'est l'exactitude du dernier rapport. Il y a eu repos entre les premières et dernières expériences, et l'on a oublié de noter cette circonstance importante.

Autant que possible, nous avons ensuite exécuté rapidement les observations.

TABLEAU N° XXXII. — $Z = 540^{mm}$. $X = 4^{mm},5$.

N^mes des cadres.	Y.			Moyenne.	Rapport.
	mm	mm	mm	mm	mm
5	724	732	729	728	$\frac{1}{6}$ ... 1,47
4	781	781	784	782	$\frac{1}{4}$ ... 1,38
3	835	838	839	837	$\frac{1}{3}$ ... 1,28
2	904	910	906	907	$\frac{1}{2}$ ... 1,18
1	1074	1074	"	1074	"

TABLEAU N° XXXIII. — $Z = 540^{mm}$. $X = 000^{mm}$.

N^mes des cadres.	Y.		Moyenne.	Rapport.
	mm	mm	mm	mm
1	679	"	679	$\frac{1}{2}$ ... 1,15
2	589	590	589	$\frac{1}{3}$ ... 1,31
3	519	518	518	$\frac{1}{4}$ ... 1,47
4	459	459	459	$\frac{1}{5}$ ... 1,65
5	405	404	404	"

Ces deux séries ont été faites dans la même soirée et dans l'ordre indiqué. Les différences qu'on observe dans le premier tableau doivent être attribuées aux causes précédentes.

Le produit de Y par les racines des épaisseurs devant être un nombre constant, on a pour ces produits, dans les tableaux indiqués,

XXXI.	XXXII.	XXXIII.
1187,88	1224,36	774,06
1162,60	1224,45	795,15
1274,30	1304,69	813,26
1006,50	1290,30	757,35
1006,20	1316,60	727,20

Il est fort difficile d'avoir une valeur suffisamment approchée des épaisseurs par les moyens que j'ai employés, et les condensateurs n'ont certainement pas le même pouvoir condensant. Ces causes réunies donnent naissance à des différences qui disparaîtront probablement quand je pourrai me procurer des surfaces mieux travaillées et des verres plus homogènes. Je regrette néanmoins de n'avoir pas opéré sur des condensateurs plus épais. J'ai l'intention de tenter de nouvelles recherches sur un plus grand nombre de condensateurs. En prenant une moindre surface, je pourrai opérer sur une série de glaces à faces parfaitement planes. En ayant égard aux difficultés inhérentes à ces expériences, on peut les considérer comme assez exactes et suffisantes pour établir le principe suivant :

60. Troisième loi.—*Les intensités des lumières électriques sont en raison inverse des épaisseurs des condensateurs.*

61. *Influence exercée sur l'intensité de la lumière électrique par la nature des pôles.* — Afin de connaître l'influence des métaux sur la lumière électrique, j'ai employé, pour former les pôles de l'étincelle, des boules sphériques de différente nature, ayant environ 4 millimètres de diamètre. A chaque changement de métal, on déterminait la position du vernier correspondant au contact des sphères,

en rapprochant les boules jusqu'à ce qu'on vît disparaître entre elles une petite étincelle produite par la machine électrique. Ce moyen de prendre le o degré de l'échelle m'a paru le plus exact.

La difficulté d'obtenir une étincelle électrique aux mêmes points, les changements d'intensité de la lumière fixe, et les causes d'erreur inhérentes à notre organe et à nos appareils, devront être pris en considération dans la discussion des expériences suivantes.

TABLEAU XXXIV.

$Z = 540^{mm}$. $Y = 634^{mm}$. *Surface du cadre*, 40 000 *millim. carr.*

Nature des boules.	X.		Moyenne.
	mm	mm	mm
Cuivre	5,23	5,20	5,21
Fer	5,00	5,07	5,03
Laiton	5,00	4,94	4,97
Zinc	4,60	4,65	4,62
Étain	3,71	3,68	3,69
Plomb	3,45	3,55	3,50

TABLEAU XXXV. (Mêmes conditions.)

Métaux.	X.			Moyenne.
	mm	mm	mm	mm
Fer	5,45	5,50	5,50	5,48
Cuivre	5,29	5,24	5,30	5,27
Laiton	5,26	5,20	5,18	5,21
Étain	4,88	4,90	4,89	4,89
Zinc	4,89	4,86	4,87	4,87
Plomb	4,20	4,13	4,12	4,15

TABLEAU XXXVI. — Z = 540^{mm}. X = 6^{mm}.

Métaux.	Y.			Moyenne.
	mm	mm	mm	mm
Cuivre	753	752	752	752
Laiton	756	757	756	756
Fer	764	759	761	761
Étain	782	784	783	783
Plomb	794	799	796	796
Zinc	798	796	797	797

TABLEAU N° XXXVII.

Z = 540^{mm}. X = 4^{mm},5. *Surface du cadre*, 40 000 *millim. carrés.*

Métaux.	Y.		Moyenne.
	mm	mm	mm
Laiton	581	581	581
Fer	611	619	615
Cuivre	621	644	632
Zinc	679	681	680
Étain	698	704	761
Plomb	718	"	718

Si nous classons les métaux en considérant l'accroissement qu'ils peuvent produire dans l'intensité de l'étincelle, nous aurons l'ordre suivant :

I.	II.	III.	IV.
Cuivre,	Fer,	Cuivre,	Laiton,
Fer,	Cuivre,	Laiton,	Fer,
Laiton,	Laiton,	Fer,	Cuivre,
Zinc,	Étain,	Étain,	Zinc,
Étain,	Zinc,	Plomb,	Étain,
Plomb.	Plomb.	Zinc.	Plomb.

Ainsi classés, les métaux que nous avons essayés forment deux groupes bien distincts. Les métaux compris dans cha-

que division diffèrent peu entre eux, et il existe une différence d'action très-notable entre les deux classes, qui sont :

I.	II.
Cuivre,	Étain,
Laiton,	Zinc,
Fer.	Plomb.

62. En examinant à la loupe les boules qui avaient servi à la production de nombreuses étincelles, on les trouvait toujours profondément altérées aux points d'explosion.

Les boules de laiton présentaient très-visiblement les anneaux observés par Priestley. Le sommet des sphères, légèrement altéré, était entouré de petits cercles successifs formés de petits trous semblables à ceux qu'on aurait produits avec une fine aiguille d'acier.

Le fer offrait une petite calotte pointillée et des bourrelets analogues à ceux que j'ai remarqués plusieurs fois sur des tiges de ce métal frappées de la foudre.

Le cuivre rouge avait le même aspect que le fer, mais sur une moindre étendue.

L'étain est profondément altéré. Une calotte sphérique offre de profondes aspérités.

Le zinc et le plomb sont dans le même état que l'étain.

Ainsi, pour tous les métaux il y a eu transport de matière, et le phénomène se présente sous le même aspect dans les deux boules. Doit-on maintenant attribuer ce transport à une fusion ou à un arrachement? En examinant les boules après une série de décharges, on n'aperçoit pas la plus légère élévation de température. La surface des métaux oxydables n'offre aucune trace d'oxydation.

A ces faits je joindrai la remarque suivante. Un secrétaire encadré de baguettes de laiton fut frappé de la foudre. Aux points de jonction des baguettes on apercevait de nombreuses aspérités très-profondes, semblables à celles que j'ai observées sur mes boules, et cependant le bois placé immédiatement au-dessous n'avait pas éprouvé la plus légère altération ; le vernis ne fut pas même endommagé. Enfin, en

comparant les propriétés électriques précédentes à la fusibilité des métaux, on ne peut établir aucune relation. En effet, les points de fusion des métaux soumis aux expériences sont :

	Wegdwood.	Centigrade.	
Fer.....	158 à 175	.....	788°
Zinc.....	»	.....	360 (Berthier).
			374 (Dumas).
Plomb...	»	.....	334 (Berthier).
			322 (Dumas).
Étain....	»	.....	212

Des métaux ayant des points de fusion très-différents donnent au photomètre la même intensité électrique.

63. Nous sommes conduits à supposer que le transport de la substance métallique produit par l'étincelle est un simple arrachement. Dans ce cas, la quantité de métal transporté doit dépendre de sa ténacité, et nous devrons trouver un rapport entre l'action électrique de l'étincelle sur les métaux et leur ténacité.

Ténacité des métaux.

Un fil de 2 millimètres de diamètre des métaux suivants exige pour se rompre, d'après M. Berthier, une charge de

I.		II.	
Fer.....	249^{k},659	Étain...	24
Cuivre...	137 ,4	Zinc....	12
		Plomb...	9

En voyant les métaux classés par leur ténacité dans le même ordre que celui établi par leur influence sur la lumière électrique, nous croyons qu'on doit admettre que les altérations des métaux qui servent de pôles à l'étincelle sont des effets d'arrachement qui dépendent de la ténacité de ces métaux, et non de leur fusibilité.

Les variations de l'intensité de la lumière doivent être attribuées non pas à des matières en ignition, mais à des variations de conductibilité dans le circuit gazeux, modifié par la substance métallique entraînée.

Prenons comme exemple le plomb ou le cuivre. Le plomb étant moins tenace que le cuivre, une même tension électrique transportera plus de plomb que de cuivre, et le circuit sera dans les mêmes conditions que si l'on avait aug-

menté subitement sa conductibilité. La lumière devra donc être plus vive.

On peut concevoir qu'indépendamment de l'arrachement qui a lieu aux points d'explosion, l'électricité à haute tension éprouve, en passant d'un milieu dans un autre, des résistances variables avec la surface de séparation des deux milieux. De nouvelles expériences sont nécessaires pour appuyer cette dernière idée. En attendant, nous allons exposer les faits qui confirment pleinement la première.

64. *Influence exercée par la conductibilité des boules et l'état de leur surface.* — J'ai pris des boules de laiton polies, et sans les changer de position, j'ai modifié leur surface; elles m'ont donné les intensités suivantes :

Tableau N° XXXVIII.

$Z = 540^{mm}$. $X = 5^{mm}$. *Surface du cadre*, 60000 *millim. carrés*.

	Y.			Moyenne.
	mm	mm	mm	mm
Boules de laiton poli..... ..	764	764	764	764
Boules de laiton noirci à la chandelle.....	764	764	764	764
Boules de laiton polies de nouveau	761	762	761	762
Boules de laiton dépolies.....	769	772	770	770

65. Afin de déterminer l'influence de la surface, sans rien changer à la conductibilité, j'ai recouvert les boules de laiton de divers autres métaux, et j'ai obtenu les résultats suivants :

Tableau N° XXXIX. (Conditions précédentes.)

	Y.		Moyenne.
	mm	mm	mm
Laiton poli	764	764	764
Laiton amalgamé.....	944	945	944

TABLEAU N° XL.

$Z = 540^{mm}$. $X = 4^{mm},5$. *Surface du cadre*, 60 000 *millim. carrés.*

	Y.		Moyenne.
	mm	mm	mm
Laiton poli.....	684	691	687
Laiton étamé.....	689	690	689
Laiton amalgamé et essuyé avec soin...	1002	1004	1003
Laiton fortement amalgamé.	1114	1104	1109

Les faits que nous venons d'exposer prouvent que l'intensité de la lumière électrique augmente lorsque les métaux sont facilement transportés par le courant et que l'accroissement de lumière doit être attribué plutôt à une augmentation de conductibilité qu'à une incandescence de matière.

66. Après avoir constaté que la nature des pôles avait une assez grande influence sur l'intensité de l'étincelle, il devenait important de déterminer les changements qu'elle apporterait dans les lois photométriques que nous avions trouvées avec des boules de laiton. En montrant la vérité des lois précédentes pour des pôles de nature quelconque, les expériences suivantes viendront de nouveau appuyer les idées que nous avons émises sur le rôle des métaux dans la production de l'étincelle.

TABLEAU N° XLI.

Boules en plomb. $Z = 540^{mm}$. *Cadre,* 40 000 *millim. carrés.*

X.	Y.			Moyenne.	Différ.	$\frac{Y}{X}$	$\frac{R}{r}$
mm	mm	mm	mm	mm	mm	mm	mm
2,5	374	375	"	375	160	150	160
3,5	534	534	533	533	160	152	"
4,5	697	692	"	694	162	154	"
5,5	854	862	854	856	162	155	"
6,5	1017	"	"	1017	"	156	"
			Moyenne.....		160	153	"

Il y a probablement une erreur dans la position du o degré des boules ; ce point est très-difficile à obtenir exactement. La détermination des différences est plus exacte. En calculant la position du zéro par le rapport de $\frac{R}{r} = 1{,}60$, on trouve 2,34 au lieu de 2,5, et à l'aide de cette valeur, les rapports de $\frac{Y}{X}$ sont plus approchés de la valeur $\frac{R}{r}$ et offrent entre eux plus d'accord.

TABLEAU XLII.

Boules de cuivre rouge. $Z = 540^{mm}$. *Cadre,* 40 000 *millim. carr.*

X.	Y.			Moyenne.	Différence.	$\frac{Y}{X}$	$\frac{R}{r}$
mm	mm	mm	mm	mm	mm	mm	mm
3	344	343	"	343	"	114	108
4	446	450	447	447	104	112	"
5	549	546	547	547	100	109	"
6	664	664	"	664	117	110	"
7	774	771	"	772	108	110	"
8	874	879	874	874	104	109	"
9	986	984	"	985	108	109	"
10	1091	1093	"	1092	108	109	"
				Moyenne.....	108	111	

TABLEAU N° XLIII.

Boules de laiton. $Z = 540^{mm}$. *Cadre circulaire,* 40 000 *mill. carr.*

X.	Y.		Moyenne.	Différence.	$\frac{Y}{Z}$	$\frac{R}{r}$
mm	mm	mm	mm	mm	mm	mm
3	100	100	100	"	111	102
4	200	205	202	102	109	"

Ces trois séries ont été faites successivement, afin de ne rien changer aux conditions d'observation.

TABLEAU N° XLIV.

Boules de fer. $Z = 540^{mm}$. *Cadre,* 40 000 *millimètres carrés.*

X.	Y.		Moyenne.	Différence.	$\frac{Y}{X}$	$\frac{R}{r}$
mm	mm	mm	mm	mm	mm	mm
3	324	329	326	"	106	100
4	429	431	430	104	107	"
5	534	532	533	103	106	"
6	624	630	627	94	105	"
7	734	728	731	104	104	"
8	834	829	831	100	104	"
9	931	926	928	97	103	"
			Moyenne.....	100	105	

La première valeur de X paraît un peu trop faible. Le contact des boules n'était probablement pas exactement établi quand on a déterminé la première valeur absolue de X.

TABLEAU N° XLV. $Z = 540^{mm}$. $X = 5^{mm}$.

Racine carrée des surfaces.	Rapport.	Y.		Moyenne.	Rapport.
mm	mm	mm	mm	mm	mm
150	1,33	449	451	450	1,30
200	1,63	583	579	581	1,58
244	1,89	709	710	709	2,00
283	"	914	921	917	"

Nous ferons remarquer que cette série est parfaitement d'accord avec les précédentes, dans lesquelles, de même que dans celles-ci, les rapports trouvés ne s'accordent pas exactement avec les rapports des surfaces. Cette constance dans les rapports des intensités prouve évidemment que les cadres n'ont pas la même épaisseur, malgré le soin que nous avons apporté dans leur choix.

TABLEAU N° XLVI.

Boules de laiton. $Z = 540^{mm}$. *Cadre,* 40 000 *millim. carrés.*

X.	Y.		Moyenne.	Différence.	$\frac{Y}{X}$
mm	mm	mm	mm	mm	mm
4,5	672	674	673	"	127

Boules de charbon des piles de Bunsen.

X.	Y.		Moyenne.	Différence.	$\frac{Y}{X}$
mm	mm	mm	mm	mm	mm
4,5	439	440	439	"	97,5
5,5	537	537	537	98	97,8
6,5	633	634	633	96	97,1
7,5	721	723	722	89	96,2
8,5	809	814	811	99	95,3
			Moyenne...	95	90,7

La lumière produite par le charbon est très-blanche au centre et un peu rouge à la surface; elle a un peu l'aspect d'une flamme. Peut-être y a-t-il dans ce cas un effet analogue à celui produit par des pointes.

TABLEAU XLVII.

Boules de laiton amalgamées. $Z = 540^{mm}$. *Cadre,* 40 000 *mill. carr.*

X.	Y.		Moyenne.	Différence.	$\frac{Y}{X}$
mm	mm	mm	mm	mm	mm
2,5	640	634	637	68	254
3,0	707	704	705	76	235
3,5	784	779	781	88	223
4,0	864	874	869	70	217
4,5	954	944	949	"	210

67. Les boules amalgamées paraissent constituer, dans les résultats précédemment obtenus, une véritable anomalie qu'il est facile de concevoir. La première étincelle donne naissance à une forte lumière qui va toujours en diminuant à mesure que la couche de mercure diminue. Cela explique comment les valeurs de $\frac{Y}{X}$ peuvent être fort grandes, et les différences de distance très-petites. On voit aussi que le rapport $\frac{Y}{X}$ va toujours en diminuant très-rapidement. Pour mieux confirmer cette explication, j'ai fait l'expérience en amalgamant plusieurs fois et après chaque étincelle. J'ai obtenu :

	Y.	
	mm	mm
Laiton amalgamé et essuyé.	998	992
Laiton amalgamé sur place et non essuyé.....	1064	1068

Les gouttelettes de mercure viennent se placer aux points de décharge et sont vaporisées.

68. J'ai enfin cherché si des étains différents me donneraient des différences, et j'ai eu :

$Z = 540^{mm}$. $X = 10^{mm}$. *Cadre,* 40 000 *millimètres carrés.*

	Y.		
	mm	mm	mm
Étain n° 1.....	781	784	784
Étain n° 2.....	788	789	790

69. En déterminant l'intensité de la lumière électrique produite par des décharges de batteries, nous avons trouvé qu'elle dépend des éléments suivants :

1°. La distance d'explosion ;

2°. La surface des condensateurs ;

3°. L'épaisseur des condensateurs ;

4°. La nature et par conséquent la puissance condensante des condensateurs ;

5°. La conductibilité du circuit ;

6°. La nature des milieux où l'explosion est produite ;

7°. La nature des pôles de l'étincelle.

En examinant l'influence exercée sur l'intensité de l'étincelle par quelques-uns de ces éléments, nous sommes arrivé aux lois suivantes qui nous paraissent suffisamment établies.

Première loi. — *L'intensité de la lumière électrique varie en raison inverse du carré des distances de cette lumière aux surfaces éclairées.*

Deuxième loi. — *L'intensité de l'étincelle varie proportionnellement aux surfaces des condensateurs et en raison inverse de leurs épaisseurs.*

Troisième loi. — *L'intensité de la lumière électrique croît proportionnellement aux carrés des distances d'explosion.*

Toutes ces lois sont comprises dans la formule suivante :

$$(1) \qquad I = H\frac{X^2 s}{Y^2 e},$$

dans laquelle I représente l'intensité de la lumière électrique ;

H un coefficient constant qui dépend des éléments que nous n'avons pas encore étudiés ;

X la distance d'explosion ;

s la surface des condensateurs ;

Y la distance de l'étincelle au photomètre ;

e l'épaisseur du condensateur.

Les lois de la photométrie électrique sont indépendantes de la nature des pôles de l'étincelle.

Les métaux entre lesquels a lieu l'exposion changent les valeurs absolues des intensités lumineuses, mais non leurs rapports.

Les intensités de la lumière électrique sont d'autant plus grandes, toutes circonstances égales, que les métaux sont moins tenaces, et par conséquent plus facilement transportables par le courant.

70. *Nature de la lumière électrique.* — L'étincelle électrique est-elle un mouvement imprimé par l'électricité à l'éther lumineux, ou une lumière produite par des matières pondérables incandescentes transportées par le fluide électrique? Ces deux opinions, soutenues par différents physiciens, ont été soumises à de nombreuses épreuves qui ont eu pour but unique de constater la couleur et la forme de l'étincelle dans les divers cas de sa production. Les résultats de ces recherches n'ont pu éclairer la question, parce qu'ils n'apprenaient rien sur l'intensité de la lumière, sur la valeur de la force qui la produit.

La discussion des faits que nous avons découverts, en mesurant les intensités de différentes lumières électriques, rend probable la première hypothèse. En effet, le fer, beaucoup moins fusible que l'étain et le zinc, produit sensiblement la même lumière que ces métaux. La combustion des métaux ne paraît pas exercer une influence appréciable sur l'intensité de l'étincelle, puisque le fer et le zinc, que l'on range parmi les métaux les plus combustibles, agissent à peu près comme le plomb et le cuivre. Peut-on admettre que la quantité de matière transportée est proportionnelle à la lumière, et qu'elle suit, avec la distance explosible, la progression régulière que nous avons annoncée? et enfin, expliquera-t-on la vive lumière des éclairs, par l'incandescence de substances lancées d'un nuage à l'autre par le courant? En attendant que les recherches que nous continuons nous offrent de nouveaux éléments de conviction, nous croyons que la lumière électrique est une action propre de l'électricité sur le fluide

lumineux, l'effet d'une explosion dans un milieu élastique, et que la substance transportée par le courant, en modifiant la conductibilité du circuit, change l'intensité de la lumière. L'étincelle électrique étant, comme l'a démontré M. Wheatstone dans son beau travail sur la vitesse de l'électricité, une succession de petites décharges dans l'atmosphère raréfiée par la première explosion, il doit arriver que le premier choc électrique, en arrachant le métal en quantité plus ou moins grande, produit une espèce d'atmosphère métallique, et change la conductibilité et par conséquent la tension que doit avoir le fluide, pour produire les décharges successives; de telle sorte qu'*une même quantité d'électricité étant, par une augmentation de conductibilité, déchargée dans un temps moindre, produit une lumière plus vive.*

On conçoit maintenant pourquoi le charbon donne beaucoup moins de lumière, quand il sert de pôle, que les substances métalliques. Néanmoins nous sentons le besoin, pour mieux établir notre opinion, d'examiner l'action de substances non conductrices, les variations de la lumière électrique dans les différents milieux, soit liquides, soit gazeux, pour différents degrés de tension, et de mesurer avec soin la quantité d'électricité enlevée dans tous les cas aux condensateurs.

71. L'étude, un peu imparfaite, que nous venons de faire de la lumière électrique, peut déjà jeter quelque jour sur le rôle chimique de l'étincelle. Lorsque, dans un mélange de chlore et d'hydrogène, on fait passer la décharge d'une bouteille de Leyde, on détermine la formation d'acide chlorhydrique. Si, au contraire, on fait passer une série d'étincelles électriques dans de l'acide chlorhydrique gazeux, on décompose ce corps en hydrogène et en chlore, jusqu'à une certaine limite, c'est-à-dire jusqu'à ce que le mélange d'acide chlorhydrique et des autres gaz soit dans un rapport déterminé, mais inconnu jusqu'à présent. Pour expliquer ces différentes manières d'agir de l'étincelle, ne

peut-on pas admettre qu'elle décompose en agissant comme courant électrique, et qu'elle produit, au contraire, des combinaisons en enflammant les mélanges par la matière pondérable en ignition qu'elle entraîne. Du rapport des intensités du courant, de la température et de la quantité des matières transportées, résulteraient alors les rapports des quantités des gaz qui, par leur mélange, produiraient des milieux gazeux inaltérables par l'étincelle.

72. *Relation entre l'intensité de la lumière électrique et la quantité d'électricité qui produit l'étincelle.* — Les expériences de Coulomb ont servi à établir les lois suivantes, applicables seulement à l'électricité statique distribuée sur des conducteurs isolés.

I. Les attractions et les répulsions électriques sont en raison inverse du carré des distances.

II. Les forces attractives ou répulsives des corps électrisés, soumis à des actions mutuelles, sont proportionnelles aux produits des quantités d'électricité libre répandue sur chacun d'eux.

Si l'on représente par a la quantité d'électricité libre qui détermine l'action exercée par un corps électrisé sur un corps à l'état naturel, la force attractive sera exprimée par $\frac{fa}{r^2}$, r étant la distance à laquelle l'action s'exerce.

Si les parties des deux corps électrisés, soumis à une mutuelle action, renferment une même quantité a d'électricité, on aura, pour représenter cette action, $\frac{fa^2}{r^2}$.

III. Enfin, la pression exercée par un point quelconque d'un corps électrisé sur le milieu environnant, ou la *tension électrique*, est proportionnelle au carré de la quantité d'électricité accumulée en ce point.

M. Harris, en Angleterre, et M. Riess, en Allemagne, nous ont appris, par de nouvelles et nombreuses recherches, que les lois découvertes par Coulomb étaient encore

applicables aux condensateurs électriques. Un Mémoire du physicien anglais, publié dans les *Transactions philosophiques* pour 1834, dans lequel nous aurions vivement désiré plus de résultats numériques, contient des lois qui ont été pleinement confirmées par M. Riess, dont les beaux travaux auront puissamment contribué aux progrès de l'électricité. Les soins et le talent que le savant physicien allemand a apportés dans ses expériences ne permettent aucun doute sur l'exactitude de ses résultats. Nous extrairons les propositions suivantes de l'intéressant Mémoire qu'il a publié dans le tome XL des *Annales de Poggendorff:*

I. Si l'on représente par q la quantité d'électricité accumulée dans une batterie dont la surface est exprimée par s, la densité électrique pourra être indiquée par $\frac{q}{s}$, c'est-à-dire la quantité d'électricité accumulée sur l'unité de surface.

La batterie électrique chargée, exerçant une répulsion électrique sur une petite sphère qui lui est contiguë, et sur laquelle la densité électrique est aussi $\frac{q}{s}$, la force répulsive sera proportionnelle à $\frac{q^2}{s^2}$.

Cette loi est la même pour l'électricité libre répandue sur des conducteurs isolés.

Si la boule était préalablement chargée d'une quantité quelconque d'électricité, la répulsion exercée par la batterie serait proportionnelle à $\frac{q}{s}$.

II. La répulsion exercée par la partie intérieure d'une bouteille de Leyde sur une sphère métallique qui lui est contiguë, et qui est attirée par une boule en contact avec l'armure extérieure de cette même batterie, est proportionnelle à $\frac{q^2}{s^2}$, ou au carré de la densité électrique dans cette bouteille.

III. Soit d la distance à laquelle arrive l'explosion élec-

trique entre deux boules terminant les armures d'un condensateur électrique, on a $d = p\frac{q}{s}$ (a). Dans cette formule, qui a d'abord été indiquée par M. Harris, p est une constante dont la valeur change avec le condensateur. De (a) on déduit $q = \frac{sd}{p}$ (b). Ainsi la quantité d'électricité accumulée sur un condensateur au moment de la décharge est proportionnelle à la distance d'explosion et à la surface du condensateur. Lorsque l'épaisseur du condensateur reste constante, la tension électrique est proportionnelle à $\frac{q^2}{s^2}$, et par suite à d^2; or, dans la théorie des condensateurs, on a démontré par expérience que la quantité totale d'électricité accumulée est proportionnelle à la quantité d'électricité libre; par conséquent, on peut dire que la loi de M. Riess complète les lois trouvées par Coulomb, et que la tension sur une batterie est proportionnelle au carré de la quantité d'électricité libre qui déterminerait ainsi la distance d'explosion pour les condensateurs et les surfaces métalliques isolées chargées d'électricité.

IV. La distance explosible d'une batterie est, pour une même quantité d'électricité, indépendante de la nature de l'arc de décharge s'il est métallique.

V. Quand l'arc de décharge est bon conducteur, la quantité déchargée dans chaque explosion est toujours la même fraction $\frac{11}{13}$ de la quantité accumulée dans la batterie. (*Annales de Poggendorff*, t. LIII, et *Archives de l'Électricité.*)

VI. Quand l'arc de décharge est un mauvais conducteur, par exemple une colonne d'eau, la quantité déchargée est plus petite que dans le premier cas. M. Riess a trouvé environ les $\frac{5}{8}$ de la quantité accumulée.

Si dans la formule (1) qui représente mes lois photométriques, nous remplaçons la distance d'explosion x par $p\frac{q}{s}$,

nous aurons, en désignant par m le produit $H\frac{p^2}{e}$ et en faisant, comme M. Riess, e constant,

$$I = \frac{m}{Y^2}\frac{q^2}{s^2}s. \qquad (2)$$

Ainsi l'intensité de la lumière électrique est :

1°. En raison directe du rapport $\frac{q^2}{s^2}$ ou de la *tension électrique de la batterie;*

2°. En raison directe de la surface du condensateur.

En faisant seulement varier q et I, on voit que l'intensité de la lumière est proportionnelle au carré de la quantité d'électricité accumulée dans la batterie, et par conséquent en raison directe du carré de la quantité d'électricité qui produit le courant.

Nous trouvons donc dans la mesure des lumières électriques un nouveau moyen de mesurer les courants produits par l'électricité à haute tension, et de comparer l'intensité des courants aux quantités d'électricité statique dont ils dérivent.

En conservant pour e une valeur constante, on déduit des formules (1) et (a), en posant $K = pH$ et $d = X$,

$$I = \frac{H}{Y^2 e}X.sX = \frac{K}{Y^2 e}X.q, \quad K = pH. \qquad (3)$$

L'intensité de la lumière électrique est donc proportionnelle à la quantité d'électricité accumulée sur la batterie et à la distance explosible qui représente la tension de cette même électricité, puisque, d'après M. Riess, la force répulsive d'une batterie sur un corps électrisé est proportionnelle à $\frac{q}{s}$ ou à X. Si cette loi est vraie, quand on fait varier l'épaisseur d'un condensateur, on doit avoir alors, d'après mes expériences sur la lumière électrique,

$$q = \frac{sX}{pe} \quad \text{ou} \quad X = \frac{pqe}{s}.$$

Nous avons vérifié cette conséquence de nos formules, et nous publierons les résultats que nous avons obtenus, après avoir soumis à de nouvelles expériences un plus grand nombre de condensateurs.

Les expériences de M. Riess et les nôtres montrent bien que l'électromètre de Lannes donne, à chaque décharge, des quantités d'électricité qui sont entre elles comme les distances explosibles, et que cet instrument remplit parfaitement le but auquel son auteur l'a destiné.

73. Il n'est peut-être pas superflu de montrer ici comment les faits précédents confirment et complètent la théorie des condensateurs.

Soit q la quantité d'électricité accumulée sur la surface d'un condensateur en communication avec une source ayant une tension constante ; soient q' la quantité d'électricité condensée sur l'autre surface, et q'' celle qui est latente sur la face qui reçoit directement l'électricité. $q - q''$ sera l'électricité libre qui est sur le condensateur, et cette électricité aura la même tension que la source. On a $\frac{q'}{q} = m$, m étant une constante qui dépend de la nature des condensateurs et de son épaisseur. Si la surface du condensateur est égale à l'unité, $q = \frac{px}{e}$, p étant la quantité accumulée sur la surface d'un condensateur, dont l'épaisseur est 1 et la distance explosible 1, et q celle qui est accumulée sur un condensateur ayant une épaisseur e, et x pour distance d'explosion.

Tous les phénomènes électriques conduisent à admettre que sur les condensateurs la force répulsive est uniquement due à l'électricité libre, qui est ici $q - q''$. On déduit des lois de Coulomb, que cette répulsion ou tension est proportionnelle à $q - q''$. M. Riess ayant démontré, ainsi que nous, que cette tension est proportionnelle à la distance d'explosion x, on aura donc $q - q'' = nx$, n étant, pour le condensateur de surface égale à l'unité, la quantité d'électricité

libre pour laquelle la distance d'explosion serait l'unité. Nous obtenons donc, pour la quantité totale d'électricité accumulée sur le condensateur, la nouvelle expression

$$q = \frac{p}{n}\ \frac{q-q''}{e} \quad \text{ou} \quad \frac{qe}{q-q''} = \frac{p}{n} = f.$$

Cette formule est celle qu'on admet généralement si l'on y fait $e = 1$. f représente ce qu'on nomme la force condensante, ou rapport constant entre la quantité totale d'électricité accumulée sur un condensateur ayant pour surface l'unité, et pour épaisseur l'unité et la quantité d'électricité libre qui se trouve sur ce même condensateur. Nous voyons donc que, pour une même quantité d'électricité libre, la quantité totale d'électricité accumulée sur le condensateur est en raison inverse de l'épaisseur. Les expériences de Faraday sur les pouvoirs inducteurs des corps semblent indiquer que f dépend de la nature du condensateur. Nous nous réservons d'examiner bientôt cette question, sur laquelle les physiciens ne paraissent pas encore fixés.

$q-q''$ étant égal à $q(1-m^2)$, il vient $qe=f.q(1-m^2)$, ou $e=f(1-m^2)$, et par conséquent $m=\sqrt{1-\frac{e}{f}}$, équation qui nous fait connaître m en fonction de f et de e.

74. *Rapport entre la quantité de chaleur et la quantité de lumière produite par la décharge d'une certaine quantité d'électricité.* — M. Riess a prouvé, par de nombreuses expériences (*Annales de Poggendorff*, tome XLV), qu'en désignant par T l'échauffement d'un fil, et par W la quantité de chaleur développée dans ce fil, dans lequel on fait passer la décharge d'une batterie, on avait

$$(4) \qquad T = \frac{a'x'}{R^2 cg}\left[\frac{1}{\left(1+\frac{bx\lambda}{\rho^2}\right)}\right]\frac{q^2}{s},$$

$$(5) \qquad W = \frac{a'x'l}{R^2}\left[\frac{1}{\left(1+\frac{bx\lambda}{\rho^2}\right)}\right]\frac{q^2}{s}.$$

Dans cette formule, a' et b sont des constantes qui dépendent des unités employées, de la nature des condensateurs et de son épaisseur.

x' et x sont les résistances à la conductibilité électrique, 1° des fils échauffés; 2° des fils qui forment le circuit de la décharge;

R, rayon du fil échauffé;

l, longueur de ce fil;

c, chaleur spécifique, et g densité de ce fil;

ρ, rayon du fil du circuit;

λ, sa longueur;

q, quantité d'électricité accumulée dans la batterie;

s, surface de la batterie.

En faisant seulement varier q et s, on aura

$$(6)\qquad \begin{cases} T = P\,\frac{q^2}{s}, \\ W = Q\,\frac{q^2}{s}. \end{cases}$$

Mais nous avons $q = \frac{sd}{p}$. Substituant cette valeur de q dans (6), on a

$$(7)\qquad \begin{cases} T = P'd^2s, \\ W = Q'd^2s. \end{cases}$$

Ces formules représentent aussi les variations de la lumière électrique, quand on fait seulement varier q et s. Nous pouvons conclure des expériences de M. Riess et des nôtres, ce fait remarquable :

Si des courants électriques produits par des décharges de batterie donnent naissance à de la lumière dans un point d'interruption du circuit et de la chaleur dans un fil faisant partie de ce même circuit, les quantités de chaleur sont proportionnelles aux quantités de lumière.

En conséquence de ce fait, l'un des effets du courant électrique pourra servir de mesure à l'autre, et l'on conçoit la possibilité de ramener les mesures photométriques à des

évaluations thermométriques, en prenant pour unité de lumière l'étincelle qui, dans des conditions données, serait produite par une décharge produisant l'unité de chaleur.

En établissant un nouveau lien entre la chaleur, la lumière et l'électricité, notre travail semble assigner une même origine à ces trois ordres de phénomènes, et nous concevons l'espoir de ramener un jour la mesure de leurs effets à une même unité.

75. *Applications du photomètre électrique.* — Possédant une lumière électrique constante, nous pourrons étudier les rapports des intensités des lumières fixes, et aborder la question économique de l'éclairage, non moins importante pour les grandes villes que celle de la distribution des eaux. Pour fixer notre unité de lumière, longtemps cherchée et désirée par tous les physiciens, il nous suffira de déterminer l'influence de la conductibilité du circuit et du pouvoir condensant des condensateurs. Ces travaux formeront le complément de ce Mémoire.

Les lois de l'absorption de la lumière par différents milieux, les intensités des lumières réfléchies ou transmises, seront l'objet de mes recherches.

L'invariabilité de notre unité photométrique rend possible la solution des grandes questions de photométrie météorologique, telles que la mesure des intensités lumineuses des astres, des éclairs, des étoiles filantes, des bolides, etc.

On pourra comparer les intensités du soleil à diverses époques du jour et de l'année, et trouver le pouvoir absorbant de l'atmosphère. Les modifications que peut facilement subir le photomètre donnent l'espoir de mesurer les intensités des différents rayons de lumière décomposée par des prismes de différente nature. Ce que je viens de dire suffit pour montrer toute l'importance du photomètre électrique, soit en optique, soit en électricité, et mon plus vif désir est de pouvoir étudier quelques-uns des problèmes dont il promet la solution.

NOTE SUR LA TEMPÉRATURE DE L'ÉBULLITION DE L'EAU A DIFFÉRENTES HAUTEURS;

PAR M. V. REGNAULT.

J'ai donné, dans les *Annales de Chimie et de Physique*, tome XI, 3e série, page 334, une nouvelle Table des forces élastiques de la vapeur aqueuse de — 32 à 100 degrés, qui a été déduite d'un grand nombre de déterminations; j'ai cherché à obtenir des vérifications de cette Table dans les températures voisines de 100 degrés, par l'observation des températures indiquées par un thermomètre très-exact, lorsqu'il est plongé dans la vapeur de l'eau qui est mise en ébullition sur de hautes montagnes. J'ai rapporté dans mon Mémoire deux séries d'observations qui ont été faites dans cette vue: l'une par M. Marié dans une ascension au mont Pila, en décembre 1843; l'autre par MM. Bravais et Peltier, pendant l'été de 1842, dans une ascension au Faulhorn.

Les observations de M. Marié s'accordent bien avec ma Table, surtout si on leur fait subir une correction essentielle qui a été négligée d'abord, savoir: la correction à apporter aux hauteurs observées du baromètre, à cause de la diminution qu'éprouve l'action de la pesanteur à mesure que l'on s'élève. Ces observations deviennent ainsi:

TEMPÉRATURE de l'ébullition.	FORCE ÉLASTIQUE		DIFFÉRENCE.
	observée.	calculée.	
	mm	mm	mm
99°87	756,69	756,59	+ 0,10
99,40	745,05	743,94	+ 1,11
98,61	723,49	723,06	+ 0,43
98,36	716,42	716,56	— 0,14
97,70	700,25	699,63	+ 0,62
96,80	679,57	677,07	+ 2,50
96,38	666,87	666,75	+ 0,12
95,95	655,71	656,33	— 0,62
95,49	645,90	645,33	+ 0,57

Les observations de MM. Bravais et Peltier (*Comptes rendus*, tome XVIII, page 572) présentent, au contraire, des différences assez grandes, ce que j'ai attribué à cette circonstance, que le thermomètre employé par ces physiciens a présenté, dans la position de son zéro, de grandes variations qui ont dû entraîner des anomalies correspondantes dans la lecture du point d'ébullition.

Pour obtenir des résultats précis dans ce genre de déterminations, il ne suffit pas, en effet, que le thermomètre soit divisé avec une grande exactitude, il faut encore que le réservoir soit formé par un verre qui présente une grande régularité dans ses dilatations. Or, une longue expérience m'a fait reconnaître que les différentes espèces de verre ne satisfont pas également à cette condition. Ainsi, les thermomètres construits avec nos verres ordinaires présentent souvent des déplacements du zéro de $\frac{1}{2}$ degré, par cela seul que le thermomètre a été porté à 100 degrés dans l'intervalle de deux déterminations de ce point fixe; tandis que les tubes thermométriques en cristal, que je fais confectionner exprès à la verrerie de Choisy-le-Roi, et sur lesquels je fais souffler immédiatement le réservoir par un artiste habile

(M. Bunten), ne présentent que des variations très-faibles qui s'élèvent rarement à 0°,05 et sont souvent beaucoup plus faibles.

Il arrive cependant quelquefois que le thermomètre présente encore des irrégularités dans sa marche, bien que la tige soit formée par du cristal de Choisy-le-Roi, et que le réservoir soit soufflé immédiatement sur la tige ; le verre du réservoir a été altéré pendant le soufflage : cette circonstance s'est présentée pour le thermomètre que j'avais remis à MM. Bravais et Peltier, pour leurs observations de 1842. Il ne faut pas hésiter, dans ce cas, à couper le réservoir du thermomètre et à en faire souffler un nouveau.

MM. Bravais et Martins ont bien voulu, à ma prière, faire de nouvelles déterminations pendant leurs excursions dans les Alpes au mois de juillet 1844. Ils ont employé l'appareil à ébullition qui avait servi à l'un d'eux dans les expériences de 1842 ; la tige du thermomètre était également la même, mais un nouveau réservoir avait été soufflé sur cette tige, et l'on s'était assuré, avant le départ, que l'instrument reconstruit présentait une régularité satisfaisante.

Le tableau suivant renferme les résultats obtenus par ces savants voyageurs dans leur ascension au Mont-Blanc :

JOUR.	LIEU.	LECTURE DU THERMOMÈTRE.			TEMPÉRATURE calculée.	PRESSION observée.	PRESSION calculée	DIFFÉR.	DIF de
		A 0°, avant l'ébullit.	Pendant l'ébullition.	A 0°, après l'ébullit.					
		div.	div.	div.		mm	mm	mm.	
14 juill.	Paris.....	86,72	717,72	86,55	99°880	756,85	"	"	
22 juill.	Genève.....	86,90	711,32	86,62	98,890	730,40	"	"	
2 sept.	Chamouni.....	85,90	697,16	86,10	96,713	673,99	674,92	+0,93	+0
31 juill.	Grands-Mulets.....	86,80	656,10	86,40	90,171	529,69	528,88	—0,81	—0
8 août.	Grand-Plateau.....	86,50	636,30	"	"	470,07	469,99	—0,08	0
31 août.	Même lieu.....	86,22	639,16	85,90	87,565	478,39	478,58	+0,19	+0
29 août.	Sommet du M.-Blanc.	"	619,43	86,20	84,396	423,74	422,86	—0,88	—0

Une autre série de déterminations a été faite par M. Izarn dans les Pyrénées avec le thermomètre n° 8 et un baromètre de Fortin, qui avaient servi dans mes expériences sur les forces élastiques de la vapeur aqueuse; j'ajouterai, pour prouver que ces dernières observations méritent toute confiance, que M. Izarn est très-habitué à ce genre d'expériences et qu'il m'a assisté dans mes recherches sur les vapeurs avec autant d'habileté que de zèle.

Le tableau suivant renferme les résultats obtenus par M. Izarn :

DATE.	ZÉRO. avant l'ébullition.	ÉBULLIT.	ZÉRO après l'ébullition.	TEMPÉRATURE.	TENSION calculée	TENSION observée.	DIFFÉR.	DIFFÉR. en degré.
1844.								
22 juillet.....	66°	641°6	66°0	97°69	699,37	700,02	— 0,65	0°025
23 juillet.....	"	638,37	"	97,15	685,77	685,72	+ 0,05	0,002
"	"	632,74	66,0	96,18	661,89	662,35	— 0,46	0,019
27 juillet.....	"	633,70	"	96,35	666,02	666,94	— 0,92	0,037
"	"	628,08	66,0	95,40	643,19	643,26	— 0,07	0,003
12 août.....	"	631,55	"	96,17	661,63	660,78	+ 0,85	0,035
12 " 2e fois.	"	631,40	"	96,15	661,15	660,73	+ 0,42	0,017
"	"	625,86	"	95,21	638,70	637,37	+ 1,33	0,056
12 " 2e fois.	"	625,71	64,9	95,18	638,00	637,28	+ 0,72	0,030
15 août.....	"	635,30	"	96,81	677,32	676,92	+ 0,40	0,016
15 " 2e fois.	"	635,35	"	96,82	677,56	676,92	+ 0,64	0,026
"	"	631,75	"	96,21	662,62	663,13	— 0,51	0,021
15 " 2e fois.	"	631,85	64,9	96,22	662,86	663,10	— 0,24	0,010
16 août.....	"	632,25	"	96,29	664,49	664,46	+ 0,03	0,001
"	"	625,85	"	95,21	638,71	638,49	+ 0,22	0,009
16 " 2e fois.	"	626,05	64,9	95,24	639,41	639,26	+ 0,15	0,006

On peut voir, dans ces tableaux, que les différences entre les hauteurs observées directement sur le baromètre et celles qui sont calculées au moyen de ma Table, d'après les

températures observées de l'ébullition de l'eau, sont toujours très-petites; elles atteignent rarement 1 millimètre, et sont tantôt positives, tantôt négatives. Une différence de hauteur de 1 millimètre dans la colonne barométrique correspond à une différence de moins de $\frac{1}{20}$ de degré dans l'évaluation de la température de l'ébullition; cette quantité est de l'ordre des incertitudes que présente, dans l'état actuel de la science, le thermomètre le plus parfait. J'ai montré (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome IV, page 65) que le même thermomètre, non-seulement ne présente pas la même position de son zéro dans différentes observations, mais que l'on ne trouve même pas la même valeur du degré dans plusieurs déterminations qui se font à quelque temps d'intervalle.

Ainsi, pour le thermomètre n° 8, nous avons trouvé, pour la valeur du degré,

Le 9 mai 1842, peu de temps après la construction du thermomètre	5,8876
Le 17 juillet 1844	5,8,19
Le 30 août	5,8945

Je pense, d'après cela, que ma Table des forces élastiques de la vapeur aqueuse peut être considérée comme vérifiée d'une manière rigoureuse entre 84 et 100 degrés, et qu'elle peut être employée avec toute confiance pour calculer les hauteurs, d'après des observations de la température de l'ébullition de l'eau (1). Cette méthode hypsométrique présente de grands avantages sur l'emploi du baromètre au voyageur qui parcourt des contrées difficiles; elle lui permet d'obtenir en quelques minutes des résultats très-

(1) M. Forbes a publié, dans les *Transactions de la Société royale d'Édimbourg*, t. XV, p. 409, des observations comparatives faites en 1842, dans les Alpes, sur la température de l'ébullition de l'eau sous différentes pressions mesurées directement au moyen du baromètre.

Le tableau de ses observations calculées en mesures françaises est le

précis avec un appareil de dimensions très-petites, et qui ne peut lui donner aucun embarras.

---

suivant :

TEMPÉRATURE de l'ébullition observée.	HAUTEUR DU BAROMÈTRE RÉDUITE A 0°, observée.	HAUTEUR DU BAROMÈTRE RÉDUITE A 0°, calculée avec ma formule.	DIFFÉRENCE.
	mm	mm	mm
93°39	588,10	597,26	9,16
93,66	593,16	603,08	9,92
92,82	575,91	584,46	8,55
94,21	606,87	615,52	8,65
90,64	527,55	538,39	10,84
95,66	638,62	649,38	10,76
98,96	723,61	732,16	8,55

On voit dans ce tableau que les hauteurs barométriques observées par M. Forbes sont plus petites de 9 à 10 millimètres, que celles que l'on calcule au moyen de ma Table, d'après les températures de l'ébullition de l'eau ; en d'autres termes, les températures de l'ébullition de l'eau observées par M. Forbes seraient trop élevées de $\frac{3}{10}$ de degré environ. Il est facile de voir, en lisant le Mémoire de M. Forbes, que cette circonstance a dû nécessairement se présenter dans sa manière d'opérer. En effet, M. Forbes tient le réservoir de son thermomètre plongé dans l'eau, et l'on sait que la température de l'eau bouillante est sensiblement plus élevée que celle de la vapeur, surtout dans les pressions plus faibles que celle de 760 millim. (*voir* mon Mémoire sur les forces élastiques de la vapeur aqueuse, p. 315). De plus, M. Forbes emploie, pour faire bouillir l'eau, un éolypile qui, au dire de l'auteur, chauffe à l'ébullition en 4 minutes une pinte d'eau ($0^{litre},57$), par conséquent, qui doit produire une ébullition de l'eau très-énergique ; de sorte que, si les orifices de sortie de la vapeur ne présentent pas des sections très-grandes, comme on est porté à le croire d'après la figure de l'appareil, il n'est pas douteux que la vapeur n'atteigne, dans le vase à ébullition, une force élastique supérieure à la pression atmosphérique.

Ces deux circonstances tendent à rendre trop élevée la température observée de l'ébullition de l'eau.

Le thermomètre de M. Forbes était gradué de 185 à 214 degrés Fahrenheit, mais il n'est pas dit comment cette graduation a été faite. La graduation par comparaison avec un thermomètre étalon dans une eau chauffée à une haute température ne me paraît présenter aucune garantie d'exactitude.

Je ne pense pas que les observations de M. Forbes prouvent quelque chose contre l'exactitude de ma Table.

La *fig.* 10, *Pl. IV*, représente un petit appareil que j'ai fait construire pour cet objet. Il se compose de plusieurs tubes en laiton *ijkl*, *kr*, *rs*, *st* rentrant l'un dans l'autre comme un tuyau de lunette; le tube inférieur *ijkl* sert de chaudière; il a 30 millimètres de diamètre. Ce tube se visse dans un tube plus large *efgh* qui, lui-même, s'adapte au moyen d'une monture à baïonnette sur une petite lampe à alcool *abcd*. Des ouvertures *o*, *o*, *o* sont pratiquées dans la partie inférieure, et des ouvertures *o'*, *o'*, *o'* à la partie supérieure de l'enveloppe *efgh*, pour déterminer le courant d'air nécessaire à la combustion. Un anneau échancré *mnpq* permet de fermer partiellement les ouvertures inférieures *o*, quand le vent souffle trop fort d'un côté.

L'appareil réduit à ses plus petites dimensions avec les tubes rentrés a environ 15 centimètres de hauteur; déployé, il en atteint 35.

On place dans la petite chaudière environ 40 centimètres cubes d'eau ordinaire, et l'on suspend le thermomètre de façon à ce que son réservoir se trouve à 2 ou 3 centimètres au-dessus du liquide et que l'extrémité de la colonne de mercure pendant l'ébullition sorte à peine au-dessus du bouchon *v*. Ces circonstances sont faciles à réaliser en tirant convenablement les tubes.

Le thermomètre porte des divisions arbitraires, mais exactement calibrées; sa marche ne va que de 75 à 100 degrés. On gradue l'instrument de la manière suivante. Le thermomètre est rempli de mercure (bien bouilli comme à l'ordinaire), de telle sorte que plongé dans la glace fondante, le mercure s'arrête environ au tiers de la longueur de la tige à partir du réservoir. On note exactement ce point sur la division; je suppose qu'il correspond à *n* divisions.

On place ensuite le thermomètre à côté d'un thermomètre étalon dans un grand vase plein d'eau à 20 degrés

environ ; la température de cette eau doit être maintenue rigoureusement stationnaire, ce qui est facile quand elle diffère peu de celle de l'air ambiant ; l'eau doit, de plus, être continuellement agitée. On note la division n' correspondant à la température t du thermomètre étalon ; $\frac{n'-n}{t}$ sera la valeur du degré de notre thermomètre.

On fait sortir une portion du mercure, de telle sorte que le thermomètre étant placé dans la vapeur de l'eau bouillante, la colonne s'arrête vers le haut de la tige. On ferme le thermomètre purgé d'air, puis on note très-exactement la division n'', que marque le thermomètre lorsqu'il est chauffé à la température T dans la vapeur de l'eau bouillant sous une pression voisine de 760 millimètres. La valeur du degré du thermomètre modifié sera

$$\frac{\frac{n'-n}{t}+\frac{1}{6480}(n''-n)}{1+\frac{T}{6480}}.$$

Voici, comme exemple, une de ces déterminations :

Le zéro du thermomètre a été trouvé à 53°.

La colonne de mercure s'est arrêtée à la division 240,4 pour $t=20°,10$.

$$\text{Valeur du degré} = \frac{240,4-53}{20,10} = 9°,3233.$$

On a fait sortir une portion du mercure ; le thermomètre plongé dans la vapeur de l'eau bouillant sous la pression de $751^{mm},72$, par conséquent, à la température de 99°,69, a marqué 203°,9.

Si l'on n'avait pas fait sortir de mercure, et si la tige était suffisamment longue, le point 99°,69 aurait été à la division

$$99°,69 \cdot 9°,3233 + 53° = 982°,44.$$

Il est donc sorti une quantité de mercure équivalente

$982^{p},44 - 203^{p},9 = 778^{p},54$ à la température de $99^{p},69$, ou à

$$778^{p},54 \frac{1}{1+\frac{99,69}{6480}} = 766^{p},73$$

à la température de o degré.

Le zéro virtuel de notre thermomètre modifié se trouve donc à

$$53^{p} - 766^{p},73 = -713^{p},73;$$

par suite, la nouvelle valeur du degré est

$$\frac{203,9 + 713,73}{99,69} = 9^{p},2048,$$

et le point 100 degrés se trouve à la division $206^{p},75$.

Le seul inconvénient de cette manière de graduer le thermomètre consiste en ce que l'on suppose le coefficient de dilatation du verre le même pour tous les réservoirs; mais il est facile de s'assurer que cette hypothèse ne peut pas amener d'erreur sensible, parce que les termes, dans lesquels entre ce coefficient, sont toujours très-petits.

M. Izarn a bien voulu faire, dans les Pyrénées, quelques expériences avec le petit appareil que je viens de décrire, et il a comparé les indications du thermomètre placé dans cet appareil avec celles que donnait, dans le même moment, le thermomètre n° 8, chauffé dans le grand vase à ébullition.

Voici les observations correspondantes obtenues par M. Izarn :

N° 8.	Thermom. hypsomèt.	Différences.
96,35	96,32	— 0,03
95,40	95,31	— 0,09
96,10	96,07	— 0,03
96,81	96,77	— 0,04
96,21	96,17	— 0,04
96,27	96,23	— 0,06

Le petit thermomètre hypsométrique a marqué constamment une température trop basse ; mais la différence ne s'est jamais élevée à $0^{\circ},1$. Cette exactitude est plus que suffisante dans le plus grand nombre des cas, surtout quand on ne rapporte pas l'observation faite sur la montagne à une observation simultanée faite à une station inférieure très-peu éloignée.

Pour rendre les déterminations hypsométriques plus faciles aux voyageurs, je joins ici une Table qui donne pour chaque dixième de degré, entre 85 et 101 degrés, les valeurs des pressions barométriques réduites à o degré, correspondantes aux températures observées de l'ébullition de l'eau :

Table des tensions de la vapeur d'eau, en millimètres, de 85 à 101 degrés.

	Diffèr.	Degré.	Tension.	Diffèr.	Degré.	Tension.	Diffèr.	Degré.	Tension.	Diffèr.	Degré.	Tension.	Diffèr.	Degré.	Tension.	Diffèr.	Degré.	Tension.	Diffèr.
		°	mm		°	mm		°	mm		°	mm		°	mm		°	mm	
83,1	1,71	87,0	468,22	1,82	89,0	505,76	1,91	91,0	545,78	2,07	93,0	588,41	2,20	95,0	633,78	2,34	97,0	682,03	2,49	99,0	733,21	2,64
83,2	1,71	87,1	470,04	1,83	89,1	507,70	1,95	91,1	547,85	2,07	93,1	590,61	2,21	95,1	636,12	2,35	97,1	684,52	2,50	99,1	735,85	2,65
83,3	1,71	87,2	471,87	1,83	89,2	509,65	1,95	91,2	549,92	2,08	93,2	592,82	2,22	95,2	638,47	2,36	97,2	687,02	2,51	99,2	738,50	2,66
83,4	1,72	87,3	473,70	1,84	89,3	511,60	1,96	91,3	552,00	2,09	93,3	595,04	2,22	95,3	640,83	2,36	97,3	689,53	2,51	99,3	741,16	2,67
83,5	1,73	87,4	475,54	1,84	89,4	513,56	1,97	91,4	554,09	2,10	93,4	597,26	2,23	95,4	643,19	2,38	97,4	692,04	2,52	99,4	743,83	2,67
83,6	1,73	87,5	477,38	1,84	89,5	515,53	1,97	91,5	556,19	2,10	93,5	599,49	2,23	95,5	645,57	2,38	97,5	694,56	2,52	99,5	746,50	2,68
83,7	1,73	87,6	479,23	1,85	89,6	517,50	1,97	91,6	558,29	2,10	93,6	601,72	2,23	95,6	647,95	2,38	97,6	697,08	2,52	99,6	749,18	2,68
83,8	1,74	87,7	481,08	1,85	89,7	519,48	1,98	91,7	560,39	2,10	93,7	603,97	2,25	95,7	650,34	2,39	97,7	699,61	2,53	99,7	751,87	2,69
83,9	1,75	87,8	482,94	1,86	89,8	521,46	1,98	91,8	562,51	2,12	93,8	606,22	2,25	95,8	652,73	2,39	97,8	702,15	2,54	99,8	754,57	2,70
84,0	1,75	87,9	484,81	1,87	89,9	523,45	1,99	91,9	564,63	2,12	93,9	608,48	2,26	95,9	655,13	2,40	97,9	704,70	2,55	99,9	757,28	2,71
84,1	1,75	88,0	486,69	1,88	90,0	525,45	2,00	92,0	566,76	2,13	94,0	610,74	2,26	96,0	657,54	2,41	98,0	707,26	2,56	100,0	760,00	2,72
84,2	1,76	88,1	488,57	1,88	90,1	527,45	2,00	92,1	568,89	2,13	94,1	613,01	2,27	96,1	659,95	2,41	98,1	709,82	2,56	100,1	762,73	2,73
84,3	1,77	88,2	490,45	1,88	90,2	529,46	2,01	92,2	571,03	2,14	94,2	615,29	2,28	96,2	662,37	2,42	98,2	712,39	2,57	100,2	765,46	2,73
84,4	1,77	88,3	492,34	1,89	90,3	531,48	2,02	92,3	573,18	2,15	94,3	617,58	2,29	96,3	664,80	2,43	98,3	714,97	2,58	100,3	768,20	2,74
84,5	1,78	88,4	494,24	1,90	90,4	533,50	2,02	92,4	575,34	2,16	94,4	619,87	2,29	96,4	667,24	2,44	98,4	717,56	2,59	100,4	771,95	2,75
84,6	1,79	88,5	496,15	1,91	90,5	535,53	2,03	92,5	577,50	2,16	94,5	622,17	2,30	96,5	669,69	2,45	98,5	720,15	2,59	100,5	773,71	2,76
84,7	1,79	88,6	498,06	1,91	90,6	537,57	2,04	92,6	579,67	2,17	94,6	624,48	2,31	96,6	672,14	2,46	98,6	722,75	2,60	100,6	776,48	2,77
84,8	1,80	88,7	499,98	1,92	90,7	539,61	2,04	92,7	581,84	2,17	94,7	626,79	2,31	96,7	674,60	2,46	98,7	725,35	2,60	100,7	779,26	2,78
84,9	1,80	88,8	501,90	1,92	90,8	541,66	2,05	92,8	584,02	2,18	94,8	629,11	2,32	96,8	677,07	2,47	98,8	727,96	2,61	100,8	782,04	2,78
85,0	1,81	88,9	503,82	1,92	90,9	543,72	2,06	92,9	586,21	2,19	94,9	631,44	2,33	96,9	679,55	2,48	98,9	730,58	2,62	100,9	784,83	2,79
85,1	1,81	89,0	505,76	1,94	91,0	545,78	2,06	93,0	588,41	2,20	95,0	633,78	2,34	97,0	682,03	2,48	99,0	733,21	2,63	101,0	787,63	2,80

NOTE SUR UN VOLUMENOMETRE;

PAR M. V. REGNAULT.

Un physicien français, H. Say, a proposé le premier (*Ann. de Chimie*, t. XXIII, p. 1) de déterminer le volume des corps, en mesurant le volume de l'air qu'ils déplacent. L'appareil proposé par Say sous le nom de *stéréomètre* consiste en une espèce d'entonnoir AB en verre, *fig.* 5, *Pl. IV*, composé d'une capsule A dans laquelle on place le corps, et d'un tube B d'un diamètre aussi égal que possible. Le bord de la capsule est usé à l'émeri, afin qu'elle puisse être fermée hermétiquement avec un obturateur de glace, légèrement graissé. Le long du tube est collée une double échelle. L'une des graduations indique la longueur des parties du tube, l'autre indique leur capacité.

La capsule étant découverte, on enfonce le tube dans une éprouvette pleine de mercure jusqu'à la division o de l'échelle, puis on ferme le réservoir avec l'obturateur; on a ainsi un volume V d'air sous la pression H de l'atmosphère. On soulève l'instrument, l'air occupe un volume plus grand $V+v$, mais sous une pression plus faible $H-h$, h étant mesuré sur l'échelle métrique du tube b; il est évident que l'on a

$$\frac{V+v}{V} = \frac{H}{H-h};$$

de cette équation on déduit $\frac{v}{V}$.

Supposons que l'on veuille mesurer le volume x d'un corps. On le place dans le réservoir A, on ferme celui-ci avec l'obturateur; le mercure de l'éprouvette correspondant à la division o, le volume de l'air renfermé dans l'appareil est maintenant $V-x$ sous la pression atmosphérique H'. On soulève l'instrument jusqu'à ce que cet air remplisse le

volume $V-x+v$; on observe alors une colonne de mercure soulevée h'; la force élastique de l'air est donc $H'-h'$, et l'on a

$$\frac{V-x+v}{V-x}=\frac{H'}{H'-h'}.$$

v est connu par la première expérience; on peut, par conséquent, déduire x de l'équation précédente.

La méthode de Say peut être employée avec succès dans un grand nombre de cas, lorsqu'on ne peut pas mettre en contact avec un liquide la substance dont on cherche à déterminer la densité, ce qui arrive pour beaucoup de matières organisées, telles que la fécule, le bois, etc., etc., ou pour des matières fabriquées, telles que la poudre à canon.

Divers physiciens ont proposé des appareils fondés sur la même méthode; je citerai Leslie et M. Hermann Kopp (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome VI, page 380).

La présente Note a pour objet la description d'un appareil analogue que j'ai fait construire pour des recherches spéciales. Cet appareil est représenté *fig.* 6 et 7, *Pl. IV*. Il consiste en un ballon de verre A de 300 centimètres cubes de capacité, dont le col porte une bride métallique qui permet d'adapter hermétiquement le ballon à l'appareil manométrique *abcd* au moyen de quatre vis et de l'interposition d'un cuir gras. Le manomètre est formé par deux tubes de 14 millimètres de diamètre intérieur, mastiqués dans une pièce en fer à robinet semblable à celles que j'ai employées dans mes expériences sur la dilatation des gaz et sur les forces élastiques des vapeurs. Le tube *cd* qui communique avec le ballon porte une boule B vers la partie supérieure, et deux traits de repère *mn* et *pq*.

Le jaugeage du tube, depuis l'endroit où il se joint au ballon jusqu'à chacun des traits de repère *mn* et *pq*, se fait en pesant très-exactement le mercure renfermé dans ces capacités, opération qui s'exécute facilement, à cause de la

disposition particulière du robinet R qui permet d'établir à volonté la communication entre les deux tubes *ab* et *cd*, comme dans la *fig.* 8, ou de faire couler seulement le mercure renfermé dans *ab*, en mettant la clef dans la position de la *fig.* 9. J'appellerai ν le volume compris entre les traits *mn* et *pq*. On jauge de même au mercure la capacité du ballon A; ce volume, augmenté de celui renfermé dans le tube communiquant jusqu'au premier trait de repère *mn*, donne le volume V.

Pour déterminer le volume d'une substance, on place celle-ci dans le ballon A, de manière à ce qu'elle occupe la moitié environ de la capacité du ballon. En pesant le ballon avant et après, on aura le poids de la matière introduite. On adapte le ballon à l'appareil et on laisse le robinet *r* ouvert. On verse du mercure dans le manomètre jusqu'au trait de repère *mn*; les deux colonnes sont alors de niveau. On ferme le robinet *r* quand on suppose que l'équilibre de température est établi dans le ballon, et l'on fait couler le mercure, en ouvrant le robinet R de manière à amener le niveau en *pq*; on mesure la différence de niveau *h* entre les deux colonnes et l'on prend la hauteur du baromètre; on a par conséquent toutes les données de l'équation

$$(1) \qquad \frac{V - x + \nu}{V - x} = \frac{H}{H - h},$$

qui donnera

$$x = V - \frac{\nu(H - h)}{h}.$$

On obtient immédiatement une nouvelle valeur de x en ouvrant le robinet *r* qui communique avec l'atmosphère, et versant du mercure dans le manomètre jusqu'à ce que le niveau s'établisse en *pq*, les deux colonnes ayant la même hauteur. On a donc un volume d'air $V - x + \nu$ sous la pression H; on ferme le robinet *r* et l'on verse du mercure de manière à amener le niveau en *mn*. On a alors un volume

$V-x$ d'air sous la pression $H+h'$; par suite,

$$\frac{V-x+v}{V-x}=\frac{H+h'}{H}, \tag{2}$$

d'où

$$x=\frac{V'h-vH}{h'}.$$

En combinant ensemble les deux observations, on peut se passer entièrement de l'observation du baromètre. On peut, en effet, éliminer H entre les équations (1) et (2), ce qui donne

$$\frac{V-x+v}{V-x}=\frac{h'}{h}, \tag{3}$$

d'où

$$x=V-v\cdot\frac{h}{h'-h}.$$

Dans quelques cas on aura besoin d'opérer sur une substance parfaitement sèche. On desséchera la substance dans le ballon A lui-même, on en déterminera le poids, puis on adoptera le ballon à l'appareil, le manomètre étant entièrement plein de mercure, et l'on mettra le tube *t* en communication avec un tube rempli de chlorure de calcium ; on opérera, du reste, de la même manière.

Lorsqu'on appliquera cette méthode à la détermination des densités de divers échantillons d'une même matière, par exemple aux divers échantillons de poudre de guerre, on placera toujours dans le ballon le même poids de poudre, et l'appareil pourra être gradué de manière à donner immédiatement les densités. Une Table de correction très-simple permettrait de tenir compte des variations du baromètre dans les diverses opérations. La graduation directe de l'appareil pourra se faire en faisant entrer dans le ballon successivement des poids connus de mercure dont on déterminera le volume par l'appareil lui-même. Le même procédé permet de reconnaître facilement le degré de précision que l'on peut atteindre dans ce genre de recherches.

Un certain nombre de substances poreuses jouissent de la propriété de condenser de l'air quand la pression augmente et d'en laisser dégager quand la pression diminue. Il est évident que la méthode de Say, appliquée à ces matières, donnerait des résultats inexacts. Mais ces substances sont beaucoup moins nombreuses qu'on pourrait le croire. On reconnaîtra d'ailleurs infailliblement dans ma manière d'opérer que cette circonstance se présente; les équations (1) et (2) ne donneront pas pour x la même valeur, et la pression dans l'appareil changera avec le temps.

SUR LA DETERMINATION DE LA DENSITÉ DES GAZ;

PAR M. V. REGNAULT.

La méthode que l'on emploie ordinairement pour déterminer la densité des gaz consiste à peser un ballon en verre d'une grande capacité :

1°. Quand ce ballon renferme de l'air parfaitement sec, à une température connue t et sous la pression H de l'atmosphère ;

2°. Après y avoir fait le vide avec la machine pneumatique et avoir amené l'air intérieur à n'exercer qu'une pression très-faible h, à une température t que je supposerai, pour plus de simplicité, égale à celle qui avait lieu lors de la première détermination ;

3°. Après avoir rempli le ballon du gaz parfaitement pur sous la pression H′ de l'atmosphère et à la température t';

4°. Enfin, après avoir fait de nouveau le vide dans le ballon, le gaz n'exerçant plus qu'une pression très-faible h', à la température t'.

Soient P, p, P′, p' les poids obtenus dans ces quatre pesées.

Le poids de l'air qui remplit le ballon à la température t et sous la pression $H - h$ est $P - p$.

Par suite, le poids de l'air qui remplirait le ballon à o degré et sous la pression de 760 millimètres serait

$$(P - p)\frac{760}{H - h}\cdot\frac{1 + \alpha t}{1 + kt},$$

α étant le coefficient de dilatation de l'air et k celui du verre. Le poids du gaz est $P' - p'$, sous la pression $H' - h'$ et à la température t'. Le poids du même gaz qui remplit le ballon à o degré, et sous la pression de 760 millimètres, sera

$$(P' - p')\frac{760}{H' - h'}\cdot\frac{1 + \alpha t'}{1 + kt'},$$

en admettant que le coefficient de dilatation du gaz est le même que celui de l'air.

La densité du gaz est représentée par le rapport de ces deux poids

$$\frac{P' - p'}{P - p}\cdot\frac{H - h}{H' - h'}\cdot\frac{1 + kt}{1 + kt'}\cdot\frac{1 + \alpha t'}{1 + \alpha t}.$$

Cette méthode exige la connaissance exacte de plusieurs éléments dont la détermination présente, en général, de grandes incertitudes.

On a besoin de connaître très-exactement les températures t et t' que présentent l'air et le gaz au moment où l'on ferme le ballon. On se contente ordinairement d'observer un thermomètre placé dans le voisinage du ballon; ce moyen est très-défectueux : le thermomètre est influencé par des circonstances étrangères, et la température qu'il indique peut être notablement différente de celle des couches d'air dans lesquelles il se trouve plongé, et, à plus forte raison, de celle du gaz qui remplit le ballon.

MM. Dumas et Boussingault, qui se sont occupés dans ces derniers temps (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome III, page 270), avec beaucoup de succès, de

la détermination de la densité de quelques gaz, placent le thermomètre destiné à indiquer la température du gaz au centre même du ballon, et, pour plus de sûreté, ils rendent cette température très-peu variable en plaçant le ballon dans une enceinte ou cave artificielle formée par un grand vase cylindrique en zinc à double paroi. L'espace annulaire que laissent entre elles les deux parois est rempli d'eau à une température peu différente de celle de l'air ambiant. Avec cette disposition on peut admettre que la température du gaz est connue avec une exactitude suffisante.

Mais les plus grandes incertitudes consistent dans les pesées du ballon; car il faut peser ce ballon dans l'air, et, pour avoir son véritable poids, il faut ajouter à son poids apparent le poids de l'air qui se trouve déplacé par son enveloppe extérieure. Or, ce dernier poids est, dans certains cas, plus considérable que celui du gaz qui remplit le ballon, de sorte qu'il a besoin d'être connu au moins avec une précision égale. Nous sommes maîtres jusqu'à un certain point du gaz que nous faisons entrer dans le ballon, nous pouvons le préparer de manière à être sûrs de sa pureté; mais il n'en est pas de même de l'air atmosphérique extérieur, nous sommes obligés de le prendre tel qu'il est. Dans une chambre fermée, l'air peut changer de composition d'une manière très-sensible, sa température et la quantité d'humidité qu'il renferme varient incessamment. MM. Dumas et Boussingault ont pensé éviter complétement les erreurs qui proviennent de cette circonstance, en plaçant au-dessous de leur balance une large armoire doublée en plomb, dans laquelle flotte le ballon suspendu au crochet d'un des plateaux de la balance. Un thermomètre très-sensible est disposé dans cette armoire et donne la température de l'air. Cette disposition est certainement bien préférable à celle que l'on emploie ordinairement et qui consiste à laisser le ballon flotter librement dans l'air de la chambre : le ballon

suspendu dans l'armoire est préservé des courants d'air qui rendent les pesées très-incertaines, et la température de l'air dans lequel il se trouve baigné ne change que très-lentement; mais elle ne fait pas disparaître les causes d'erreur qui tiennent aux variations de composition de l'air, et celles-ci ne sont nullement négligeables, surtout quand on opère sur des gaz très-légers, par exemple sur l'hydrogène.

A la même époque à laquelle MM. Dumas et Boussingault faisaient leurs pesées de gaz, je m'occupais, de mon côté, de la détermination des densités de la vapeur d'eau sous les différentes pressions, et notamment sous des pressions très-faibles. Ces expériences font partie d'un travail sur l'hygrométrie que je poursuis avec activité depuis plusieurs années, et dont je ferai connaître prochainement les principaux résultats. Je fus frappé des incertitudes que présentent les méthodes ordinaires de peser les gaz, principalement par rapport à la variation de la composition de l'air, qui me semblait avoir trop peu préoccupé les physiciens, et je fus conduit à une méthode qui présente un degré de certitude et de précision que n'offrent pas celles qui ont été employées jusqu'ici.

J'évite complétement, et par un artifice très-simple, les incertitudes qui proviennent des changements dans l'air au milieu duquel on pèse le ballon. Au lieu d'équilibrer le ballon accroché sous l'un des plateaux, au moyen de poids placés sur le second plateau, je l'équilibre au moyen d'un second ballon hermétiquement fermé et qui présente le même volume extérieur que le premier ballon. On accroche ce second ballon sous le second plateau de la balance, de façon à ce qu'il flotte dans la même couche d'air que le premier. Les deux ballons déplacent exactement le même volume d'air; toutes les variations qui surviennent dans l'air affectent exactement de la même manière les deux ballons, qu'elles proviennent de changements de température, ou de pressions barométriques, ou des variations dans la com-

position de l'air. On n'a plus à se préoccuper, au moment des pesées, des observations du thermomètre, du baromètre, de l'hygromètre ; il suffit d'attendre que les deux ballons se soient mis en équilibre de température, et une fois que l'équilibre est établi, il persiste indéfiniment. On a, par conséquent, un caractère bien certain pour reconnaître le moment où l'on doit inscrire la pesée.

Cette méthode présente encore un autre avantage : le verre est une substance très-hygrométrique, la quantité d'eau qu'il condense à sa surface varie avec l'état d'humidité de l'air ; cette quantité doit, par conséquent, varier dans les différentes pesées et apporter une nouvelle cause d'erreur. Cette cause d'erreur est complétement évitée dans ma manière d'opérer : les deux ballons étant formés par le même verre, on peut admettre qu'ils condensent sensiblement des quantités égales d'humidité, quand ils sont plongés dans le même air ; il suffira donc d'essuyer les ballons au même moment et de les abandonner pendant un temps suffisamment long suspendus aux crochets de la balance, pour qu'ils se mettent exactement en équilibre de température et d'humidité. On reconnaît, d'ailleurs, que ce moment est arrivé par la constance des indications de la balance.

Les ballons ont une capacité de 10 litres environ. Le ballon qui doit renfermer le gaz porte une monture à robinet ; cette monture est adaptée sur le col du ballon d'une manière particulière, qui permet de maintenir sans inconvénient le ballon et même le robinet dans la vapeur de l'eau bouillante. Cette monture se compose de deux pièces *abcd*, *efgh*, *fig.* 1, *Pl. IV*, que l'on serre l'une contre l'autre au moyen de vis et qui comprennent entre elles une gorge *oo*. On enveloppe le col AB du ballon avec un bourrelet de chanvre fortement imprégné d'un mastic gras formé de parties égales de minium et de céruse, que l'on a broyés avec de l'huile de lin, de manière à en former une pâte dure. En serrant les deux parties de la monture au moyen des vis, on comprime le

bourrelet dans la gorge, et l'excès de mastic sort entre les deux surfaces rapprochées. Pour que le mastic ne puisse pas pénétrer dans l'intérieur du ballon, on a rodé exactement le plan supérieur de l'ouverture du col sur la surface intérieure *mn* du robinet.

Ce mastic durcit très-promptement, surtout si l'on chauffe le ballon à plusieurs reprises dans la vapeur de l'eau bouillante; une partie de l'huile de lin est exprimée, le mastic devient dur comme la pierre, et ferme indéfiniment d'une manière parfaitement hermétique, non-seulement à froid, mais encore à des températures élevées, sans que des variations brusques de température occasionnent des fissures.

Lorsque le ballon est monté, je détermine exactement le volume de l'air déplacé par sa surface extérieure. A cet effet, je le remplis complétement d'eau, et je le pèse plongé dans de l'eau ayant exactement la même température que celle qui remplit le ballon. Le poids apparent du ballon dans l'eau est assez peu considérable pour qu'il puisse être déterminé en attachant le ballon sous le plateau d'une balance de Fortin. Je retire le ballon de l'eau dans laquelle il se trouvait plongé, je l'essuie extérieurement, et je le pèse rempli d'eau sur une autre balance qui permet de déterminer son poids à 1 décigramme près. La différence entre ces deux pesées donne le poids de l'eau déplacée par la surface extérieure du ballon.

Je choisis maintenant un second ballon fabriqué avec le même verre et ayant à très-peu près la même capacité; je détermine de la même manière le poids de l'eau que déplace son volume extérieur, en le pesant dans de l'eau ayant exactement la même température que celle dans laquelle on a pesé le premier ballon. Je supposerai que le volume intérieur de ce second ballon soit un peu plus faible que celui du premier, garni de sa monture; j'adapte sur le col de ce second ballon, avec du mastic ordinaire à la résine, une monture métallique composée d'un manchon en

laiton, terminé par un crochet qui sert à attacher le ballon sous le plateau de la balance. Le poids de l'eau déplacée par cette monture, ajouté au poids que nous avons trouvé précédemment pour l'eau déplacée par le volume extérieur du ballon, sera, je suppose, encore plus faible de n grammes que le poids de l'eau déplacée par le premier ballon; il suffit alors d'accrocher au second ballon un petit tube de verre fermé par les deux bouts, et qui déplace précisément n centimètres cubes d'eau.

Avant de fermer hermétiquement le second ballon avec sa monture, j'y introduis une certaine quantité de mercure qui est telle que, lorsque les deux ballons pleins d'air se trouvent accrochés sous la balance, il faut ajouter environ 10 grammes du côté du ballon à robinet pour faire l'équilibre.

Les deux ballons que j'ai ainsi disposés ont été soumis à plusieurs épreuves pour s'assurer qu'ils satisfaisaient aux conditions requises; ils sont restés suspendus pendant quinze jours sous les plateaux de la balance, et l'équilibre a rigoureusement persisté pendant tout ce temps, bien que la température de l'air ait changé dans cet intervalle de 0 degré à 17 degrés, et la pression barométrique de 741 millimètres à 771 millimètres.

Voici maintenant la manière générale d'opérer. Le vide étant fait dans le ballon aussi complétement que possible, on le met en communication avec l'appareil qui produit le gaz dont on cherche à déterminer la densité, et l'on ouvre le robinet de telle façon que le gaz conserve dans l'appareil un léger excès de pression. Lorsque le ballon est rempli de gaz, on le met de nouveau en communication avec la machine pneumatique, on fait un vide très-parfait, puis on le remplit de nouveau de gaz. Afin d'éviter toute correction sur la température, correction qui exigerait la connaissance du coefficient de dilatation du gaz, on dispose le ballon dans un vase en zinc *fig.* 2, dans lequel on l'enveloppe complétement

de glace fondante. Avant de fermer le ballon, on le met en communication immédiate avec l'atmosphère, afin que le gaz se mette en équilibre avec la pression atmosphérique.

Le ballon sorti de la glace est lavé avec de l'eau, puis essuyé; on le suspend au crochet de la balance. Il faut un temps assez long, souvent plus de deux heures, pour que le ballon prenne exactement la température de l'air ambiant, et pour que sa surface se couvre de la quantité normale d'humidité.

Les pesées ont été faites avec une excellente balance construite par M. Deleuil, et appartenant à M. Paul Thenard; elle permet d'apprécier avec certitude un demi-milligramme lorsque la balance est chargée de 1 kilogramme sur chaque plateau. Cette balance est disposée sur une grande armoire construite sur le modèle de celle de MM. Dumas et Boussingault. Dans ma manière d'opérer, une balance ordinaire de Fortin servirait également bien, pourvu que l'on préservât les ballons des courants d'air au moyen de quelques feuilles de carton. A la fin de la pesée, l'observateur n'approche plus de la balance; il observe les oscillations du fléau de loin avec une lunette.

MM. Dumas et Boussingault ont signalé, dans leur Mémoire, page 274, une circonstance qui peut souvent faire commettre des erreurs dans les pesées. En essuyant le ballon avec un linge sec, on l'électrise d'une manière très-marquée. J'ai été frappé du temps extrêmement long que l'électricité emploie pour se dissiper; ainsi le ballon, frotté avec un linge sec, pesait, dans les premiers moments, $\frac{3}{4}$ de gramme de plus que son poids véritable; au bout d'une heure il présentait encore une surcharge de $0^{gr},15$; après cinq heures il était encore trop lourd de plus de 1 centigramme. L'influence de cette électricité est surtout considérable lorsque les parois de l'armoire sont recouvertes de plomb et que le ballon est peu éloigné du plancher.

L'électricité disparaît entièrement en frottant le ballon

avec un linge mouillé. Dans toutes mes expériences j'avais soin d'essuyer les ballons avec une serviette légèrement mouillée avec de l'eau distillée, et, avant de les accrocher à la balance, je m'assurais, sur un électroscope à feuille d'or, qu'ils ne présentaient pas trace d'électricité.

On laissait souvent les ballons accrochés à la balance jusqu'au lendemain matin, pour s'assurer que le poids restait rigoureusement constant.

La pression barométrique, ainsi que la force élastique du gaz qui reste dans le ballon après qu'on y a fait le vide, étaient mesurées au moyen d'un appareil particulier que, pour simplifier la description, j'appellerai *manomètre barométrique*. Cet appareil peut être construit facilement, et à peu de frais, par chaque physicien, et il présente une exactitude bien plus grande que celle que l'on obtient avec les baromètres des plus grandes dimensions. Il consiste en deux tubes AB et CD attachés sur une planche, qui est fixée elle-même d'une manière invariable contre un mur vertical.

Le tube AB, *fig.* 3, est un baromètre de 20 millimètres de diamètre intérieur. On a fait bouillir le mercure avec le plus grand soin dans le tube, puis on a retourné le tube dans une cuvette remplie de mercure sec. La cuvette est une caisse rectangulaire en fonte à deux compartiments ; le plus petit de ces compartiments sert de cuvette au baromètre. Dans le second compartiment plonge le tube CD qui a le même diamètre que le tube AB, et qui peut, au moyen d'un tube en plomb, être mis en communication avec les appareils dans lesquels on doit mesurer des forces élastiques plus faibles que celles de l'atmosphère. Un robinet R, placé sur ce compartiment, permet de faire baisser à volonté le niveau du mercure.

Lorsque l'on veut déterminer la pression de l'atmosphère au moyen de cet appareil, on verse du mercure dans la cuvette, de manière à faire passer le niveau au-dessus de la

cloison, puis on descend une vis à deux pointes noircies V, jusqu'à ce que la pointe inférieure affleure exactement à la surface du mercure. On mesure, avec le cathétomètre, la différence de hauteur entre le niveau du mercure dans le baromètre et la pointe supérieure de la vis, et l'on ajoute à cette mesure la hauteur de la vis entre ses deux pointes.

Après la pesée du ballon plein de gaz, on y fait le vide. Pour cela, on enveloppe de nouveau le ballon de glace dans le vase, *fig.* 2, et on le met en communication au moyen d'un tube à trois branches, d'un côté avec la machine pneumatique, et de l'autre avec le tube CD du manomètre barométrique. On fait le vide, puis on sépare la machine pneumatique. Au bout de quelque temps on mesure, avec le cathétomètre, la différence de niveau des deux colonnes de mercure dans les tubes AB et CD. La force élastique du gaz est mesurée par cette différence de hauteur.

La cloison *mn* qui divise la cuvette en deux compartiments est nécessaire à la conservation du baromètre; j'ai reconnu, en effet, que lorsque l'on fait osciller fréquemment, et dans de grandes amplitudes, la colonne barométrique, il ne tarde pas à s'introduire de très-petites quantités d'air dans le vide supérieur, et l'instrument se trouve vicié d'une manière sensible au bout de quelque temps. La présence de la cloison permet de séparer les deux compartiments au moment où l'on fait le vide, et au moment où on laisse rentrer l'air.

Le ballon vide est pesé avec les précautions que j'ai indiquées. La différence $P - p$ entre les poids obtenus dans les deux pesées représente le poids du gaz qui remplit à 0 degré le ballon, sous une pression égale à la pression barométrique H observée au moment où l'on a fermé le robinet, diminuée de la force élastique h du gaz qui est resté dans le ballon après qu'on y a fait le vide. Le poids du gaz à 0 degré, et sous la pression normale de 760 millimètres, est donc

$$(P - p)\frac{760}{H - h}.$$

Pour obtenir une nouvelle pesée du même gaz, on met le ballon vide et enveloppé de glace fondante en communication avec l'appareil qui produit le gaz, et l'on recommence la série d'opérations qui a été indiquée. Le gaz devient ainsi plus pur à chaque opération. J'ai reconnu que ce n'est qu'à partir du quatrième remplissage que le gaz présente rigoureusement le même poids. On commençait ordinairement les pesées après le troisième remplissage.

Il est convenable de s'assurer si le gaz sur lequel on opère suit la loi de Mariotte dans les pressions plus faibles que celles de l'atmosphère : cette vérification est tout à fait nécessaire si l'on veut faire servir la densité du gaz à la détermination des poids atomiques. Car la loi des volumes des gaz et les rapports simples qui existent entre leurs densités et les poids atomiques n'existent en toute rigueur qu'*à la limite*, c'est-à-dire pour l'état d'extrême dilatation; il faut, par conséquent, s'assurer si l'anomalie dans ces lois ne commence pas déjà à se faire sentir vers la pression de l'atmosphère.

On obtient cette vérification de la manière suivante : après la pesée du ballon rempli de gaz à o degré et sous la pression de l'atmosphère, on place le ballon dans la glace, et on le met en communication avec la machine pneumatique et avec le tube CD du manomètre barométrique; on fait un vide partiel, puis on sépare la machine. Au bout d'une heure on mesure la différence de niveau des deux colonnes qui donne la force élastique du gaz resté dans l'appareil. On ferme le robinet et on pèse le ballon.

On détermine ainsi successivement, et avec une très-grande exactitude, le poids du gaz qui remplit le ballon sous des pressions de plus en plus faibles, et à la même température de o degré; on peut, par conséquent, s'assurer si les nombres obtenus dans ces pesées satisfont à la loi de Mariotte. Ce procédé est beaucoup plus exact que celui

qui est fondé sur la mesure des volumes; il permet d'opérer sur le gaz maintenu rigoureusement à la même température.

On trouvera plus loin des exemples de cette vérification sur l'air et sur le gaz acide carbonique.

Enfin, au moyen du ballon disposé comme je l'ai indiqué plus haut, on peut déterminer le poids du gaz qui remplit le ballon à la température de 100 degrés sous la pression de l'atmosphère, et par suite déterminer la densité d'un gaz par rapport à l'air pour la température de 100 degrés. Il faudra que cette nouvelle densité soit exactement la même que celle qui a été déduite de la pesée des gaz à 0 degré, pour que la densité du gaz puisse servir dans le calcul des poids atomiques; car il est nécessaire, pour cela, que le gaz présente la même dilatation que l'air. Dans tous les cas, le poids du gaz qui remplit le ballon à 100 degrés, rapproché de celui qui le remplit à 0 degré, permet de calculer le coefficient de dilatation du gaz (1).

Soient P le poids du gaz qui remplit le ballon à 0 degré et sous la pression de 760 millimètres;

p la perte de poids qu'a subie ce ballon par l'exposition à la température T, sous la pression H'_0. Le poids du gaz qui remplirait le ballon à 0 degré, et sous la pression H'_0, serait

$$P\frac{H'_0}{760};$$

par suite, le poids du gaz qui remplit le ballon à T degrés, et sous la pression H'_0, est

$$\left(P_0\frac{H'_0}{760}-p\right).$$

Le poids du gaz qui remplirait, dans les mêmes circonstances de température et de pression, le ballon ayant la même capacité que celle qu'il présente à 0 degré, sera

(1) Cette méthode est la seule qui puisse être employée pour déterminer directement le coefficient de dilatation des gaz qui attaquent le mercure.

$$\left(P_0 \frac{H'_0}{760} - p\right)\left(\frac{1}{1+kT}\right),$$

et sous la pression de 760 millimètres

$$\left(P_0 \frac{H'_0}{760} - p\right)\left(\frac{1}{1+kT}\right)\frac{760}{H'_0}.$$

Le rapport des densités du même gaz à 0 et à T degrés est

$$\frac{\left(P_0 \frac{H'_0}{760} - p\right)}{P_0} \frac{1}{1+kT} \frac{760}{H'_0};$$

mais ce rapport est aussi égal à

$$\frac{1}{1+\alpha' T},$$

α' étant le coefficient de dilatation du gaz; on a donc

$$\frac{1}{1+\alpha' T} = \frac{\left(P_0 \frac{H'_0}{760} - p\right)}{P_0} \frac{1}{1+kT} \frac{760}{H'_0};$$

d'où l'on déduira α'.

Pour exposer le ballon à la température de l'eau bouillante, je le suspends au milieu d'un grand vase en tôle galvanisée, de $0^m,80$ de haut et de $0^m,45$ de diamètre; le robinet se trouve immédiatement au-dessus du couvercle. Dans d'autres expériences, le robinet lui-même se trouvait plongé dans la vapeur, et on le manœuvrait au moyen d'une clef qui traversait une tubulure adaptée sur la paroi du vase. La chaudière renferme une couche d'eau de 2 décimètres d'épaisseur.

Enfin, on peut s'assurer si le gaz suit la loi de Mariotte lorsqu'il est chauffé à la température de 100 degrés : il suffit pour cela de répéter, le ballon étant plongé dans la vapeur de l'eau bouillante, les expériences qui ont été faites plus haut sur le ballon enveloppé de glace fondante.

En résumé, le procédé que je viens de décrire permet

d'obtenir les densités des gaz avec plus de précision et avec beaucoup moins de peine que ceux qui ont été employés jusqu'ici. Il donne ces densités à des températures identiques à 0 degré et à 100 degrés, c'est-à-dire aux deux points fixes du thermomètre ; par suite, il donne immédiatement le coefficient de dilatation du gaz. Enfin, il permet de reconnaître avec une grande exactitude si le gaz suit la loi de Mariotte à la température de la glace fondante ou à celle de l'ébullition de l'eau.

Je vais donner maintenant les résultats des expériences que j'ai faites par cette méthode, et j'aurai soin d'inscrire toutes les déterminations qui ont été faites, *sans en excepter une seule*, afin qu'on puisse juger du degré de précision que l'on peut obtenir dans cette manière d'opérer.

EXPÉRIENCES SUR L'AIR ATMOSPHÉRIQUE.

Détermination du poids de l'air sec qui remplit le ballon à 0 degré, et sous la pression de 760 millimètres.

L'air était puisé au dehors dans une grande cour ; il traversait un premier tube en U, rempli de fragments de verre mouillés avec une dissolution de potasse caustique, puis un second tube rempli de potasse caustique en morceaux ; enfin un troisième tube rempli de ponce imbibée d'acide sulfurique concentré. Lorsque le ballon s'était rempli d'air par aspiration, on établissait un excès de pression en faisant entrer de l'air au moyen d'un soufflet dont on attachait la buse au tube qui puisait l'air au dehors, et, pour établir ensuite l'équilibre de pression avec l'atmosphère, on enlevait une éprouvette pleine de mercure dans laquelle plongeait un long tube communiquant immédiatement avec le ballon. Cette dernière précaution est indispensable, car l'air renfermé dans le ballon se trouve souvent sous une pression plus faible que celle de l'atmosphère, à cause de la résistance qu'éprouve le gaz à traverser les petits vides des tubes en U.

I. **Ballon plein d'air dans la glace. Hauteur du baromètre réduite à o degré, au moment de la fermeture du robinet.** $H_0 = 761^{mm},19$

Poids ajouté au ballon.... $p = 1^{gr},487$

Ballon vide dans la glace. Force élastique de l'air resté dans le ballon au moment de la fermeture du robinet.... $h_0 = 8^{mm},43$

Poids ajouté au ballon.... $P = 14^{gr},141$

Poids de l'air enlevé par la machine..... $12^{gr},654$,

exerçant une pression de $752^{mm},76$.

On déduit de là pour le poids de l'air qui remplit le ballon à o degré et sous la pression de $0^{m},760 = 12^{gr},7744$.

II. **Ballon plein.** $H_0 = 754^{mm},66$, $p = 1^{gr},583$

Ballon vide.... $h_0 = 7^{mm},00$, $P = 14^{gr},1555$

$P - p = 12^{gr},5727$ **sous la pression** $H_0 - h_0 = 747^{mm},66$, **d'où le poids de l'air à o degré sous** $0^{m},760 = 12^{gr},7800$.

III. **Ballon plein...** $H_0 = 758^{mm},61$, $p = 1^{gr},516$

Ballon vide.... $h_0 = 4^{mm},62$, $P = 14^{gr},196$

Poids de l'air à o degré, sous $0^{m},760 = 12^{gr},7809$.

IV. **Ballon plein...** $H_0 = 746^{mm},10$, $p = 1^{gr},718$

Ballon vide.... $h_0 = 2^{mm},93$, $P = 14^{gr},2115$

Poids de l'air à o degré, sous $0^{m},760 = 12^{gr},7764$.

V. **Ballon plein...** $H_0 = 747^{mm},23$, $p = 1^{gr},7005$

Ballon vide.... $h_0 = 1^{mm},97$, $P = 14^{gr},232$

Poids de l'air à o degré, sous $0^{m},760 = 12^{gr},7795$.

VI. **Ballon plein...** $H_0 = 747^{mm},21$, $p = 1^{gr},699$

Ballon vide.... $h_0 = 7^{mm},56$, $P = 14^{gr},1345$

Poids de l'air à o degré, sous $0^{m},760 = 12^{gr},7775$

VII. **Ballon plein...** $H_0 = 753^{mm},76$, $p = 1^{gr},4375$

Ballon vide.... $h_0 = 5^{mm},97$, $P = 14^{gr},013$

Poids de l'air à o degré, sous $0^{m},760 = 12^{gr},7808$.

VIII. Ballon plein... $H_0 = 774^{mm},46$
$p = 1^{gr},0663$
Ballon vide.... $h_0 = 5^{mm},58$
$P = 138^{gr},9915$

Poids de l'air à o degré, sous $o^m,760 = 12^{gr},7759$.

IX. Ballon plein... $H_0 = 774^{mm},41$
$p = 1^{gr},064$
Ballon vide.... $h_0 = 5^{mm},58$
$P = 138^{gr},9915$

Poids de l'air à o degré, sous $o^m,760 = 12^{gr},7771$.

On a donc pour le poids de l'air qui remplit le ballon à o degré, sous la pression de 760 millimètres,

I.....	12,7744
II.....	12,7800
III.....	12,7809
IV.....	12,7764
V.....	12,7795
VI.....	12,7775
VII.....	12,7808
VIII.....	12,7759
IX.....	12,7790
Moyenne...	12,7781

La plus grande différence que l'on observe dans ces poids s'élève à $o^{gr},0065 = \frac{1}{2000}$ environ. Cette différence provient probablement plus des variations de la composition de l'air que des erreurs d'observation.

On est convenu de rapporter les densités des gaz à celle de l'air atmosphérique. Cette convention est fâcheuse, car elle suppose que la composition de l'air est absolument invariable. Il serait à désirer qu'à l'avenir on déterminât expérimentalement les densités des gaz, en prenant pour terme de comparaison un des gaz simples faciles à préparer à l'état de pureté, par exemple l'oxygène. Ce choix serait d'autant plus convenable, que ce corps a déjà été choisi pour point de départ dans le calcul des équivalents chimiques.

Vérification de la loi de Mariotte pour l'air atmosphérique.

Dans l'expérience n° IV, on a pesé le ballon après y avoir fait un vide partiel pendant qu'il était plongé dans la glace. On a eu ainsi :

Force élastique de l'air resté dans le ballon... $F_0 = 306^{mm},63$
Poids ajouté au ballon..... $P' = 9^{gr},122$

On déduit de là et des données de l'expérience n° IV :

Poids de l'air remplissant le ballon à 0 degré et sous la pression $303^{mm},10$..... $5^{gr},0895$
Le calcul, fondé sur la loi de Mariotte, donne pour ce même poids, en admettant, d'après l'expérience n° IV, que l'air sous $0^{m},760$ pèse $12^{gr},7764$..... $5^{gr},0954$
Différence entre le nombre calculé et le nombre trouvé... $0^{gr},0059$

Dans l'expérience n° V, on a trouvé :

Poids de l'air à 0 degré et sous la pression de 760 millimètres = $12^{gr},7793$
Ballon dans la glace... $F_0 = 314^{mm},32$
$P' = 8^{gr},981$

On déduit de là et des données de l'expérience n° V :

Poids de l'air remplissant le ballon à 0 degré et sous la pression de $312^{mm},35$..... $5^{gr},2510$
Le calcul, par la loi de Mariotte, donne... $5^{gr},2522$
Différence..... $0^{gr},0012$

Dans l'expérience n° IX, le poids de l'air à 0 degré, et sous la pression de 760 millimètres, a été trouvé de $12^{gr},7790$; on a eu ensuite

$$F_0 = 363^{mm},80,$$
$$P' = 7^{gr},969$$

Ces données, combinées avec celles de l'expérience n° IX, fournissent pour le poids de l'air qui remplit le ballon à 0 degré et sous la pression de $358^{mm},22$..... $6^{gr},0225$
Le calcul, d'après la loi de Mariotte, donne..... $6^{gr},0233$
Différence..... $0^{gr},0008$

Le calcul a donné constamment un poids un peu plus

fort que l'expérience, mais les différences sont trop petites pour que l'on ne puisse pas les attribuer aux erreurs d'observation.

Détermination du coefficient de dilatation de l'air.

Dans l'expérience n° I, nous avons eu, pour le poids de l'air qui remplit le ballon à o degré, et sous la pression de 760 millimètres, $12^{gr},7744$.

Le ballon étant exposé dans la vapeur de l'eau bouillante sous la pression

$$H'_0 = 760^{mm},46,$$

il en est sorti un poids d'air

$$p = 3^{gr},421.$$

On déduit de là

$$T = 100°,02,$$

$$\left(P_0 \frac{H'_0}{760} - p\right) = 9^{gr},3734,$$

$$P_0 H'_0 (1 + kT) = 12^{gr},774 . 760,47 (1 + 0,00002233 . 100°,02);$$

d'où $\alpha = 0,003667.$

Dans l'expérience n° II, on a eu :

Poids de l'air qui remplit le ballon à o degré, et sous la pression de 760 millimètres $= 12^{gr},7800$.

A la température de 99°,80, et sous la pression de $754^{mm},66$, il est sorti un poids d'air

$$p = 3^{gr},366.$$

On déduit de là

$$\alpha = 0,003663.$$

Densité du gaz azote.

Le gaz azote était préparé en faisant passer l'air à travers un tube en cuivre rempli de cuivre métallique et chauffé au rouge; à la suite de ce tube, le gaz traversait un tube en U rempli de fragments de verre mouillés par

une dissolution concentrée de potasse caustique, puis un second tube rempli de ponce sulfurique.

I. Ballon plein... $H_0 = 758^{mm},55$
$p = 1^{gr},8725$
Ballon vide.... $h_0 = 2^{mm},18$
$P = 148^{gr},227$

Poids du gaz à o degré et sous la pression 760 millimètres = $128^{gr},4137$.

II. Ballon plein... $H_0 = 758^{mm},55$
$p = 1^{gr},8725$
Ballon vide.... $h_0 = 7^{mm},81$
$P = 148^{gr},135$

Poids du gaz à o degré et sous la pression 760 millimètres = $128^{gr},4137$.

III. Ballon plein... $H_0 = 762^{mm},82$
$p = 1^{gr},802$
Ballon vide.... $h_0 = 7^{mm},81$
$P = 148^{gr},135$

Poids du gaz à o degré et sous la pression 760 millimètres = $128^{gr},4145$.

IV. Ballon plein... $H_0 = 762^{mm},84$
$p = 1^{gr},802$
Ballon vide.... $h_0 = 5^{mm},06$
$P = 148^{gr},1805$

Poids du gaz à o degré et sous la pression 760 millimètres = $128^{gr},4147$.

V. Ballon plein... $H_0 = 762^{mm},42$
$p = 1^{gr},815$
Ballon vide.... $h_0 = 5^{mm},06$
$P = 148^{gr},1805$

Poids du gaz à o degré et sous la pression 760 millimètres = $128^{gr},4086$.

VI. Ballon plein... $H_0 = 762^{mm},42$
$p = 1^{gr},815$
Ballon vide.... $h_0 = 6^{mm},00$
$P = 148^{gr},165$

Poids du gaz à o degré et sous la pression 760 millimètres = $128^{gr},4085$.

Ainsi nous trouvons, pour le poids du gaz azote qui remplit le ballon à o degré, et sous la pression de 760 millimètres,

I.....	12,4137	0,97148
II.....	12,4137	0,97148
III.....	12,4145	0,97154
IV.....	12,4147	0,97155
V	12,4086	0,97108
VI.....	12,4085	0,97108
Moyenne.....		0,97137

La plus grande différence entre ces nombres s'élève à $\frac{1}{2000}$.

MM. Dumas et Boussingault ont trouvé dans trois expériences, pour la densité du gaz azote,

	0,970
	0,972
	0,974
Moyenne...	0,972

Densité de l'hydrogène.

Le gaz hydrogène était préparé par le zinc et l'acide chlorhydrique. On versait cet acide bouillant, afin d'éviter de faire entrer de l'air dans l'appareil. Le gaz traversait un premier tube en U renfermant des couches alternatives de verre en fragments et de potasse caustique fortement humectée, puis un second tube rempli de fragments de verre sur lesquels on avait versé une dissolution saturée à chaud de bichlorure de mercure, qui s'étaient recouverts, par conséquent, de cristaux, et de la dissolution de ce sel. Le gaz traversait ensuite un troisième tube rempli de fragments de potasse caustique; enfin, un quatrième renfermant de la ponce sulfurique. L'appareil était disposé de façon à ce que l'on pût y faire le vide, ce qui facilite beaucoup la purification du gaz.

I.	Ballon plein...	H_0 =	756^{mm},16
		p =	13^{gr},301
	Ballon vide....	h_0 =	3^{mm},40
		P =	14^{gr},1785

d'où Poids du gaz à o degré et sous 760 millimètres = 0^{gr},88591.

II.	Ballon plein...	H_0 =	748^{mm},79
		p =	13^{gr},308
	Ballon vide....	h_0 =	1^{mm},38
		P =	14^{gr},178

Poids du gaz à o degré et sous 760 millimètres = 0^{gr},88465.

III.	Ballon plein...	H_0 =	755^{mm},50
		p =	13^{gr},301
	Ballon vide....	h_0 =	1^{mm},38
		P =	14^{gr},179

Poids du gaz à o degré et sous 760 millimètres = 0^{gr},88484.

I.....	0,88591	0,06932
II.....	0,88465	0,06923
III.....	0,88484	0,06924
	Moyenne...	0,06926

La densité du gaz hydrogène déduite de la composition de l'eau, telle qu'elle résulte des analyses de M. Dumas, et en admettant la densité du gaz oxygène = 1,10563, telle que nous la trouverons plus loin, est 0,06910, qui diffère très-peu de celle que nous avons trouvée par nos pesées.

MM. Dumas et Boussingault annoncent (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. VIII, p. 201) qu'ils ont fait plusieurs déterminations de la densité du gaz hydrogène qui ont donné des nombres compris entre 0,0691 et 0,0695.

Densité de l'oxygène.

L'oxygène était préparé en chauffant le chlorate de potasse. Le gaz traversait un premier tube en U renfermant des fragments de verre mouillés par une dissolution de potasse caustique, puis un second tube renfermant de la potasse caustique en morceaux; enfin, un troisième tube contenant de la ponce sulfurique.

I. Ballon plein... $H_0 = 746^{mm},21$
$p = 0^{gr},317$
Ballon vide.... $h_0 = 3^{mm},69$
$P = 14^{gr},115$

Poids du gaz à 0 degré sous $760^{mm} = 14^{gr},1230$.

II. Ballon plein... $H_0 = 748^{mm},49$
$p = 0^{gr},270$
Ballon vide.... $h_0 = 3^{mm},69$
$P = 14^{gr},115$

Poids du gaz à 0 degré sous $760^{mm} = 14^{gr},1276$.

III. Ballon plein... $H_0 = 750^{mm},22$
$p = 0^{gr},172$
Ballon vide.... $h_0 = 4^{mm},59$
$P = 14^{gr},033$

Poids du gaz à 0 degré sous $760^{mm} = 14^{gr},1281$.

IV.

Ballon plein...	$H_0 = 748^{mm},49$	
	$p =$	$0^{gr},204$
Ballon vide....	$h_0 =$	$4^{mm},59$
	$P =$	$14^{gr},033$

Poids du gaz à 0 degré sous $760^{mm} = 14^{gr},1283$.

I.....	14,1230	1,10525
II.....	14,1276	1,10561
III.....	14,1281	1,10564
IV.....	14,1283	1,10565
Moyenne des trois dernières.		1,10563

La première densité a été rejetée dans la détermination de la moyenne; elle résulte d'une pesée faite après un troisième remplissage, et comme le ballon renfermait auparavant du gaz hydrogène, il restait une très-petite quantité de ce dernier gaz qui a dû rendre le poids trop léger. J'ai cru néanmoins convenable de rapporter cette détermination, afin de n'omettre aucune de celles qui ont été faites.

MM. Dumas et Boussingault indiquent dans leur Mémoire, page 275, que les nombreuses déterminations qu'ils ont faites de la densité du gaz oxygène se sont trouvées comprises entre 1,105 et 1,107. Les trois déterminations qu'ils regardent comme les plus exactes sont

	1,1055
	1,1058
	1,1057
Moyenne...	1,1057

Expériences sur le gaz acide carbonique.

Le gaz acide carbonique était préparé en décomposant le marbre blanc par l'acide chlorhydrique; le gaz traversait un flacon laveur renfermant une dissolution de bicarbonate de soude, puis un long tube renfermant de la ponce sulfurique. L'acide chlorhydrique était versé bouillant.

I.

Ballon plein...	$H_0 = 763^{mm},04$	
	$p =$	$0^{gr},6335$
Ballon vide....	$h_0 =$	$1^{mm},57$
	$P =$	$20^{gr},211$

Poids à 0 degré et sous la pression $760^{mm} = 19^{gr},5397$.

II. Ballon plein... $H_0 = 759^{mm},13$
$p = 0^{gr},736$
Ballon vide.... $h_0 = 1^{mm},57$
$P = 20^{gr},211$
Poids à 0 degré sous $760^{mm} = 19^{gr},5377$.

III. Ballon plein... $H_0 = 756^{mm},72$
$p = 0^{gr},796$
Ballon vide.... $h_0 = 1^{mm},57$
$P = 20^{gr},211$
Poids à 0 degré sous $760^{mm} = 19^{gr},5397$.

IV. Ballon plein... $H_0 = 756^{mm},34$
$p = 0^{gr},808$
Ballon vide.... $h_0 = 1^{mm},71$
$P = 20^{gr},2085$
Poids à 0 degré sous $760^{mm} = 19^{gr},5385$.

V. Ballon plein... $H_0 = 753^{mm},39$
$p = 0^{gr},8835$
Ballon vide.... $h_0 = 1^{mm},71$
$P = 20^{gr},2085$
Poids à 0 degré sous $760^{mm} = 19^{gr},5396$.

On a donc pour le poids du gaz acide carbonique à 0 degré, sous la pression de 760 millimètres,

I.....	19,5397	1,52915
II.....	19,5377	1,52900
III.....	19,5397	1,52915
IV.....	19,5385	1,52906
V.....	19,5396	1,52915
	Moyenne...	1,52901

Coefficient de dilatation du gaz acide carbonique.

Dans l'expérience n° II, nous avons trouvé pour le poids du gaz carbonique qui remplit le ballon à 0 degré sous 760 millimètres $= 19^{gr},5377$.

Le ballon ayant été chauffé dans la vapeur de l'eau bouillante, à la température de $99^{o},94$, sous la pression de $758^{mm},53$, il est sorti un poids de gaz

$$P' = 6^{gr},0045.$$

Ces données, combinées avec celles de l'expérience n° II, donnent, pour le coefficient de dilatation du gaz acide carbonique,

$$\alpha' = 0{,}003719.$$

Dans l'expérience n° IV, le poids du gaz remplissant le ballon à 0 degré, et sous la pression de 760 millimètres, est $19^{gr},5385$. Le ballon ayant été chauffé à 99°,85, sous la pression de $755^{mm},68$, il en est sorti un poids de gaz $= 6^{gr},055$. En combinant ces éléments avec ceux de l'expérience n° IV, on trouve

$$\alpha' = 0{,}003719.$$

J'ai trouvé, dans un précédent Mémoire (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome V, page 68), au moyen de la méthode dans laquelle le gaz conserve la même force élastique à 0 et à 100 degrés, comme dans les expériences actuelles :

$$\alpha' = 0{,}0037099.$$

Expériences pour déterminer si l'acide carbonique, à la température de 0 degré, suit la loi de Mariotte dans les pressions plus faibles que celles de l'atmosphère.

Dans l'expérience n° V, le poids du gaz acide carbonique à 0 degré, et sous 760 millimètres, est $19^{gr},5396$.

On a fait un vide partiel, et l'on a eu :

Ballon dans la glace...	$F_0 = 375^{mm},84$	
	$P' = 108^{gr},624$	
Le gaz à 0 degré, sous la pression $374^{mm},13$, pèse...		$9^{gr},5845$
D'après la loi de Mariotte, il devrait peser.....		$9^{gr},6628$

On a fait un vide plus avancé dans le ballon, et l'on a eu :

Ballon dans la glace...	$F'_0 = 225^{mm},88$	
	$P' = 14^{gr},474$	
Le poids du gaz à 0 degré, et avec une force élastique égale à $224^{mm},17$, est.....		$5^{gr},7345$
D'après la loi de Mariotte, on aurait.....		$5^{gr},7634$

On voit par là que, même dans les pressions plus faibles que l'atmosphère, l'acide carbonique s'écarte de la loi de Mariotte d'une manière très-marquée.

Expériences pour déterminer si le gaz acide carbonique, à la température de 100 *degrés, suit la loi de Mariotte dans les pressions plus faibles que celles de l'atmosphère.*

Ballon rempli de gaz acide carbonique dans l'eau bouillante	$H_0 = 760^{mm},34$	$T = 100^{o},01$
	$P' = 5^{gr},901$	
Ballon dans l'eau bouillante avec une force élastique.....	$F'_0 = 343^{mm},08$	
	$P = 13^{gr},7405$	
	$H'_0 = 757^{mm},98$	$T = 99^{o},92$
Ballon vide dans l'eau bouillante.....	$H = 756^{gr},51$	
	$h = 4^{mm},69$	
	$P = 20^{gr},091$	

On déduit de là : Poids du gaz acide carbonique remplissant le ballon à $100^{o},01$, sous une pression de $755^{mm},65 = 14^{gr},190$; ou à 100 degrés, sous $0^{m},760 = 14^{gr},2717$.

Le poids de l'acide carbonique remplissant le ballon à $99^{o},92$, sous la pression de $338^{mm},39$, a été trouvé de $6^{gr},3505$; à la température de $100^{o},01$, ce même volume gazeux pèserait $6^{gr},3549$.

Le poids calculé d'après la loi de Mariotte, en admettant $14^{gr},2717$ sous la pression de 760 millimètres, est $6^{gr},3545$, qui est identique avec celui que l'expérience directe nous a donné.

Nous conclurons de là que le gaz acide carbonique suit la loi de Mariotte quand il est chauffé à 100 degrés, sous des pressions plus faibles que celles de l'atmosphère.

On peut calculer, au moyen des données précédentes, les densités que présente le gaz acide carbonique par rapport à l'air, quand les deux gaz sont dans les mêmes circonstances de température et de pression.

La densité du gaz acide carbonique à o degré est :

Sous la pression de....	$760^{mm},00$	1,52910
	$374^{mm},13$	1,52366
	$224^{mm},17$	1,52145

et pour la densité du même gaz à 100 degrés,

Sous la pression de....	$760^{mm},00$	1,52418
Sous la pression de....	$383^{mm},39$	1,52110

La densité du gaz acide carbonique, en admettant, pour le poids atomique du carbone, le nombre 75,00, est 1,52024.

La densité que nous avons trouvée à la température de 0 degré, sous la pression de 760 millimètres, conduit à un poids atomique du carbone = 76,60, qui s'approche beaucoup du nombre 76,44 que les chimistes ont admis pendant longtemps d'après M. Berzelius.

On voit, par cet exemple, combien il faut de circonspection pour déduire un poids atomique de la densité d'un gaz.

Je me proposais de faire, au moyen des mêmes appareils, une nouvelle détermination du poids du litre d'air; mais j'ai été forcé d'ajourner ce projet, parce que je n'ai pas trouvé de balance qui me permit de peser le ballon plein d'eau avec une précision suffisante.

Densité du mercure.

J'ai déterminé à plusieurs reprises, et en y apportant les plus grands soins, la densité du mercure; j'ai voulu m'assurer si ce liquide, purifié par les moyens que nous employons ordinairement dans nos laboratoires, présentait une densité constante. J'ai indiqué (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome IX, page 338) un petit appareil au moyen duquel on détermine très-exactement la densité des divers liquides à des températures bien connues, et qui est très-préférable aux flacons à densité que l'on emploie ordinairement. J'ai employé un appareil tout semblable à la détermination de la densité du mercure.

Je remplis de mercure un ballon A, *fig.* 4, de la capacité de 250 à 300 centimètres cubes. Ce ballon se termine par un tube de 2 millimètres environ de diamètre sur lequel est tracé un trait de repère *mn*, qui est surmonté lui-même d'un tube plus large faisant office d'entonnoir. L'entonnoir peut être bouché hermétiquement au moyen d'un bouchon en verre creux, usé à l'émeri.

Le ballon étant rempli de mercure, on fait bouillir ce

liquide, comme s'il s'agissait de faire un thermomètre à poids, puis on laisse refroidir. On place ensuite le ballon dans de la glace pendant plusieurs heures, et l'on amène exactement le niveau du mercure au trait de repère *mn*. On s'assure que ce niveau ne change plus. On prend le poids du mercure quand celui-ci a repris la température de l'air ambiant.

On remplit le même ballon d'eau distillée que l'on fait bouillir, afin de la priver d'air. On laisse refroidir en maintenant l'entonnoir plein d'eau bouillie et fermé avec son bouchon. Le ballon est enveloppé de glace, quand l'eau a pris exactement la température de zéro. On affleure le liquide au trait *mn* ; on essuie avec du papier joseph les parois de l'entonnoir.

Le ballon bouché est placé dans de l'eau ayant à peu près la température de l'air ambiant pour l'amener plus promptement en équilibre de température avec l'air dans lequel on doit le peser. Les trois déterminations de la densité du mercure, que je vais rapporter, ont été faites à des époques éloignées, sur des échantillons d'origines diverses et avec trois ballons différents.

I. Le premier échantillon était du mercure destiné à la construction d'un baromètre normal pour l'Observatoire de Paris. Ce mercure venait directement de la mine ; nous l'avons distillé deux fois de suite dans un vase en fer. Nous l'avons ensuite laissé séjourner pendant plusieurs jours avec de l'acide azotique affaibli, pour dissoudre l'oxyde de mercure qui se forme toujours pendant les distillations. Le métal, lavé à grande eau, a été séché sous le récipient de la machine pneumatique.

Poids apparent du mercure dans l'air.. (*) $3156^{gr},613$

$H_0 = 754^{mm},00$

$t = 17°,5$

(*) Les pesées du ballon plein de mercure ont été faites avec la grande balance de M. Deleuil, qui permet de peser un poids de 10 kilogrammes à 1 ou 2 milligrammes près.

Poids absolu du mercure dans le vide..	3150gr,894
Poids apparent de l'eau dans l'air.....	2318gr,888
	$H_0 = 755^{mm},01$
	$t = 18°,6$
Poids absolu de l'eau dans le vide.....	2328gr,168

L'eau est à o degré; si elle était à la température de 4 degrés, elle pèserait

$$\frac{232^{gr},168}{0,99989} = 232^{gr},193.$$

La densité du mercure à o degré, par rapport à l'eau prise à la température de 4 degrés, est donc

$$13^{gr},59599.$$

II. Dans la seconde expérience, j'ai employé le mercure dont je me sers dans la construction de mes appareils manométriques. Ce mercure a été distillé il y a plusieurs années dans une cornue en fer; on le conserve dans des flacons de verre. On le purifie fréquemment en l'agitant dans des flacons avec de l'acide sulfurique concentré, puis le lavant à grande eau.

Poids apparent du mercure dans l'air...	2946gr,380
	$H_0 = 754^{mm},00$
	$t = 17°,9$
Poids absolu du mercure dans le vide...	2946gr,642
Poids apparent de l'eau dans l'air.	216gr,4496
	$H_0 = 749^{mm},50$
	$t = 18°,8$
Poids absolu de l'eau dans l'air.....	216gr,7096
Le même volume d'eau pèserait à 4 degrés.	216gr,732
On déduit de là, densité du mercure....	13gr,59578

III. Enfin, j'ai déterminé dans ces derniers temps la densité d'un mercure préparé avec le plus grand soin par M. Millon, par la calcination dans une cornue de porcelaine du nitrate de mercure cristallisé. Le métal a été agité ensuite avec de l'acide sulfurique concentré pour dissoudre l'oxyde.

Poids apparent du mercure dans l'air...	2858gr,273
	$H_0 = 761^{mm},30$
	$t = 16°,0$
Poids absolu du mercure dans le vide...	2858gr,531

Poids apparent de l'eau dans l'air.....	209gr,9655
	$H_0 = 754^{mm},11$
	$t = 13°,46$
Poids absolu de l'eau dans le vide.....	210gr,2236
Le même volume d'eau à 4 degrés pèserait.	210gr,2467
Densité du mercure.....	13,5960

Ainsi, nous trouvons pour les densités de ces trois espèces de mercure :

I.....	13gr,5959
II.....	13gr,5957
III.....	13gr,5960

Ces densités peuvent être considérées comme absolument identiques.

MM. Biot et Arago avaient trouvé la densité du mercure égale à 13gr,588597. (*Traité de Physique* de Biot, tome I, page 409.)

Cette densité diffère peu de celles que nous avons trouvées. La petite différence doit probablement être attribuée aux incertitudes des corrections que ces illustres physiciens étaient obligés de faire dans leur manière d'opérer.

SUR LA COMPOSITION DU SESQUICHLORURE DE CHROME;

PAR M. EUGÈNE PELIGOT.

Dans le travail sur le chrome que j'ai eu l'honneur de communiquer à l'Académie dans sa séance du 14 octobre dernier, j'ai été conduit à modifier notablement l'équivalent de ce métal; j'ai proposé de remplacer le nombre 351,8, qui résulte des expériences de M. Berzelius, par le nombre 328, en m'appuyant sur les analyses de l'acétate du protoxyde de chrome que j'ai fait connaître, et sur plusieurs autres données analytiques qui sont consignées dans mon Mémoire.

J'avais le projet de chercher dans de nouvelles analyses de quelques-uns des composés du chrome la confirmation de ces premiers résultats, lorsque M. Dumas m'invita à

remettre des échantillons de sesquichlorure de chrome à M. Pelouze, qui avait manifesté le désir de fixer l'équivalent de ce métal par la méthode analytique dont cet habile chimiste a entretenu l'Académie dans sa séance du 14 avril 1845; on sait que cette méthode consiste à mettre les chlorures en contact avec des poids connus d'argent dissous dans l'acide azotique. Avant de remettre à M. Pelouze les échantillons qu'il désirait tenir de moi et que j'ai préparés avec un grand soin, j'ai été porté, par un sentiment de curiosité qu'il comprendra et qu'il excusera sans nul doute, à essayer par cette même méthode l'analyse du chlorure que je lui destinais. La composition de ce corps, qui est représentée par 3 équivalents de chlore et 2 de chrome, $Cl^3 Cr^2$, a été établie il y a longtemps par M. Berzelius; mais le célèbre chimiste suédois connaissait mal les propriétés de ce chlorure, car il lui attribuait une solubilité dans l'eau qu'il ne possède nullement dans son état de pureté. J'ai montré, en effet, que le sesquichlorure de chrome sublimé, qu'on obtient en magnifiques cristaux violets lorsqu'on fait agir le chlore sur un mélange d'oxyde de chrome et de charbon, sous l'influence d'une température élevée, est insoluble dans l'eau froide comme dans l'eau chaude; qu'il se dissout, au contraire, en toutes proportions dans l'eau qui renferme une petite quantité du protochlorure de chrome, Cl Cr, que j'ai fait connaître. J'ai appelé l'attention de l'Académie sur le fait, jusqu'ici sans précédent dans les annales de la science, du changement moléculaire qu'éprouve instantanément une des substances minérales les plus stables, par la seule présence d'une quantité très-petite d'un autre corps composé des mêmes éléments: j'ai dit qu'il suffisait que l'eau tînt en dissolution $\frac{1}{10\,000}$ de protochlorure de chrome, pour acquérir cette action dissolvante; d'après de nouvelles expériences, je puis réduire aujourd'hui cette quantité à $\frac{1}{40\,000}$, et je ne doute pas qu'on puisse, en opérant avec des précautions convenables, la diminuer encore beaucoup.

Je n'avais pas songé à appliquer à l'analyse du sesquichlorure violet cette action dissolvante, ou plutôt décomposante, du protochlorure de chrome. J'avais néanmoins exécuté cette analyse en chauffant ce corps avec un mélange de nitre et de carbonate de soude pur, et en déterminant, par les méthodes ordinaires, le chlore et l'acide chromique fournis par le résidu de cette calcination. Comme mes analyses, que je n'ai pas publiées, s'accordaient avec les résultats de M. Berzelius, je n'avais pas poussé plus loin cette recherche. La méthode indiquée par M. Pelouze me faisant espérer de lever les doutes qui peuvent rester encore dans l'esprit des chimistes sur la nécessité de modifier l'équivalent du chrome, j'ai dû chercher avec empressement à l'appliquer à l'analyse du sesquichlorure.

J'ai donc essayé de doser le chlore que renferme ce composé, au moyen d'une dissolution d'azotate d'argent titré, le sesquichlorure avait été préalablement dissous dans l'eau froide à l'aide d'une très-petite quantité de protochlorure de chrome.

Voici le résultat de cette analyse :

$0^{gr},700$ de sesquichlorure ont exigé $70^{c.c.},5$ d'une dissolution d'azotate d'argent titré; cette dissolution contenai $1^{gr},3516$ d'argent dissous dans 100 centimètres cubes de liqueur.

Ce volume représente 44,4 de chlore dans 100 de chlorure de chrome.

Or, la formule $Cl^3 Cr^2$ exige 65,3 de chlore, calculée avec l'équivalent du chrome 351,8 de M. Berzelius, et 67,0 avec l'équivalent 328 que j'ai proposé.

Ces nombres s'éloignent tellement du résultat que j'ai obtenu, que je n'ai pas hésité à considérer cette analyse comme entachée d'une grossière erreur. J'ai fait une seconde analyse :

$0^{gr},884$ de chlorure violet, dissous par la présence de $0^{gr},045$ de protochlorure, ont exigé, pour la précipitation

du chlore, 100 centimètres cubes de la dissolution titrée représentant $0^{gr},442$ de chlore.

En déduisant les $0^{gr},0258$ de chlore qui appartiennent au protochlorure de chrome (lequel renferme 57,4 de chlore), il reste $0^{gr},3897$; soit 46,1 pour 100.

Une troisième analyse, exécutée sur $0^{gr},500$ de chlorure violet, a donné 44,0 de chlore pour 100 de sesquichlorure de chrome.

Ainsi, ces analyses conduisent à une composition tout à fait différente de celle qui est admise par tous les chimistes. En présence de ce résultat, et plein de confiance dans la méthode d'analyse que j'avais suivie, j'étais d'autant plus disposé à confesser immédiatement la faute que j'avais commise en attribuant au sesquichlorure de chrome une composition inexacte, qu'ayant analysé par cette même méthode de beaux cristaux de chlorure vert hydraté obtenus, soit en faisant cristalliser lentement la dissolution aqueuse du chlorure violet opérée par l'influence du protochlorure, soit en décomposant le chromate de plomb par l'acide chlorhydrique et l'alcool, j'étais arrivé à des nombres qui s'écartaient aussi beaucoup de ceux que j'ai publiés précédemment.

En effet, ce composé, dont j'ai exprimé la composition par la formule

$$Cl^3\,Cr^2\,12\,HO,$$

en admettant qu'il contient 39,8 de chlore, m'a donné les résultats suivants :

$0^{gr},500$ de chlorure vert ont fourni $0^{gr},550$ de chlorure d'argent, soit 27,3 de chlore pour 100.

Néanmoins, avant de prendre le parti de revenir sur la composition de ces corps, j'ai dû répéter mes analyses en employant les procédés dont je m'étais servi précédemment pour vérifier la composition du chlorure violet et pour établir celle du chlorure vert cristallisé : 2 grammes de sesquichlorure violet ont été chauffés avec 10 grammes de nitre et 10 grammes de carbonate de soude cristallisé ; le résidu a été dissous dans l'eau chaude rendue fortement acide par

l'acide azotique. Cette dissolution a exigé, pour la précipitation du chlore, 289 centimètres cubes d'azotate d'argent titré.

Le chlorure violet a fourni, par conséquent, par cette méthode, 65,3 pour 100 de chlore.

On a recueilli le chlorure d'argent, après avoir mis dans la liqueur un excès d'azotate d'argent; il pesait $5^{gr},280$, soit 65,6 de chlore pour 100 de chlorure de chrome.

L'échantillon de sesquichlorure de chrome, qui a fourni ces nombres, est celui-là même qui avait donné par la méthode de M. Pelouze 44,4 de chlore.

J'avais obtenu, avant la publication de mes recherches sur le chrome, 65,4 et 65,1 de chlore en analysant ce même chlorure par le nitre et le carbonate de soude. Ces résultats s'accordent, ainsi que je l'ai dit précédemment, avec ceux de M. Berzelius. Ils viendraient même à l'appui de l'équivalent déterminé par cet illustre chimiste, si l'on pouvait regarder comme exacte, à plus de 2 pour 100 près, l'analyse d'un chlorure *volatil* exécutée en le *chauffant* dans le but d'opérer sa décomposition et l'oxydation du métal qu'il contient.

L'analyse du chlorure vert cristallisé, faite en opérant la précipitation du chlorure d'argent *sous l'influence d'une ébullition prolongée de la liqueur*, a donné les résultats suivants :

$1^{gr},000$ ont fourni $1^{gr},570$ de chlorure d'argent fondu; soit 38,7 de chlore pour 100.

Cette analyse vient confirmer, par conséquent, celles qui sont déjà relatées dans mon Mémoire sur le chrome.

Il résulte donc de ces expériences que, par une exception bien singulière, le sesquichlorure de chrome anhydre ou hydraté ne laisse pas précipiter la totalité de son chlore quand on traite *sa dissolution froide* par une dissolution d'azotate d'argent employée en excès. Il est très-vraisemblable que ce corps, en présence de l'eau, donne naissance à un chlorhydrate d'oxychlorure, dont la composition à l'état cris-

tallisé est représentée par la formule

$$2\,ClH,\ Cr^2ClO^3,\ 10\,HO.$$

En admettant que l'azotate d'argent précipite seulement le chlore de l'acide chlorhydrique, le chlorure violet, devenu soluble, devrait fournir 44,5 de chlore pour 100, et le chlorure vert cristallisé, 26,5.

J'ai trouvé pour le premier de ces corps 44,4, 46,1 et 44,0; et pour le second, 27,3.

J'ajouterai que le nouveau et remarquable composé Cr^2ClO^2, *qui correspond au sesquioxyde de chrome* Cr^2O^3 *et à l'oxychlorure* Cr^2Cl^2O (on sait que j'ai obtenu ce dernier corps en exposant à l'air le protochlorure de chrome), présente une telle instabilité, qu'il se décompose par l'ébullition de la liqueur qui le contient; en abandonnant même pendant quelques jours la dissolution verte et limpide dont on a d'abord précipité l'acide chlorhydrique par un excès d'azotate d'argent, cette dissolution fournit un dépôt qui augmente chaque jour par suite de la décomposition incessante du composé Cr^2ClO^2.

Je me propose d'étudier avec soin les propriétés de ce nouveau corps, qui appartient à une série de composés dont la chimie inorganique n'a fourni jusqu'à présent que de rares exemples, et dont la production jettera sans doute quelque lumière sur la théorie relative à l'action que l'eau exerce sur les chlorures métalliques.

OBSERVATIONS SUR QUELQUES SELS DE CHROME;

PAR M. HENRI LOEWEL.

M. Peligot a trouvé « que le sesquichlorure de chrome » anhydre ou hydraté, par une exception singulière, ne » laisse pas précipiter la totalité de son chlore quand on » traite *sa dissolution froide* par une dissolution d'azotate » d'argent employée en excès. » (*Comptes rendus des*

séances de l'Académie des Sciences, tome XX, page 1191.)

J'ai aussi observé le même fait dans mes recherches; je n'en ai pas parlé dans la Note sur les chlorures de chrome que j'ai eu l'honneur d'adresser à l'Académie (*Comptes rendus,* tome XX, page 1191), parce que cette propriété n'appartient pas exclusivement au chlorhydrate vert de sesquioxyde de chrome Cr^2O^3, 3ClH : le sulfate de chrome vert possède une propriété analogue.

Je vais citer plusieurs expériences qui me semblent jeter quelque jour sur l'anomalie que présentent ces sels de chrome lorsqu'on les décompose par d'autres sels, qui, d'après les lois de l'affinité, devraient immédiatement en précipiter tout l'acide qu'ils contiennent.

1°. En précipitant *la dissolution bleue-violette* du sulfate de chrome neutre Cr^2O^3, $3SO^3$, par une dissolution de chlorure de barium ajoutée en excès, et filtrant, il reste du sulfate de baryte sur le filtre; la liqueur bleue-violette qui passe, contient le chlorhydrate de chrome Cr^2O^3, 3ClH, plus, l'excès de chlorure de barium. En soumettant cette liqueur à l'ébullition, elle devient verte, mais elle reste limpide, et il ne s'y forme plus de précipité : tout l'acide sulfurique contenu dans le sel de chrome a été précipité immédiatement à froid par le chlorure de barium.

2°. Si, au contraire, on fait d'abord bouillir pendant quelques minutes la dissolution bleue-violette du sulfate de chrome pour la rendre *verte,* et qu'on la précipite, après son refroidissement, de même par une dissolution de chlorure de barium ajoutée en excès, en filtrant, il reste du sulfate de baryte sur le filtre : la liqueur verte qui passe d'abord est limpide, mais elle se trouble au bout de peu de temps, et alors celle qui est en train de filtrer, passe trouble aussi. Si l'on essaye de filtrer de nouveau cette liqueur, elle passe encore trouble à travers le filtre. En la faisant bouillir pendant quelques instants, il s'y forme un précipité assez considérable de sulfate de baryte, qui peut alors être séparé facilement par la filtration.

Il résulte de ces expériences que, lorsqu'on précipite le *sulfate de chrome sous la modification verte* par le sel de baryte ajouté même en excès très-notable, tout l'acide sulfurique n'est pas précipité immédiatement; une partie de cet acide reste dans la liqueur et forme avec la baryte et l'oxyde de chrome une combinaison soluble, mais qui a peu de stabilité. Cet effet n'a pas lieu avec le même *sulfate sous la modification bleue-violette*, lorsqu'il est pur et bien exempt de sulfate vert (1).

3°. Le chlorhydrate de sesquioxyde de chrome neutre est très-difficile à obtenir directement sous la modification bleue-violette, mais on l'obtient facilement en décomposant le sulfate bleu-violet par un léger excès de chlorure de barium (expérience n° 1). Si l'on précipite le chlorhydrate bleu-violet obtenu par ce procédé, par une dissolution d'azotate d'argent ajoutée en excès, et qu'on filtre pour séparer le chlorure d'argent, la liqueur bleue-violette qui passe, contient l'azotate de chrome Cr^2O^3, $3AzO^5$ et l'excès d'azotate d'argent : si on la fait bouillir, elle reste limpide; il ne s'y forme plus de précipité notable de chlorure d'argent.

4°. Si, au contraire, on fait bouillir pendant quelque temps le chlorhydrate de chrome bleu-violet pour le rendre vert, et qu'on le précipite après qu'il est refroidi par un excès d'azotate d'argent, en séparant le chlorure d'argent par la filtration, on obtient une liqueur verte qui, soumise à l'ébullition, se trouble et précipite encore une quantité assez considérable de chlorure d'argent.

Ainsi, dans les deux genres de sels, l'acide est précipité totalement à froid dans ces expériences, lorsque le sesqui-

(1) Je rapporte ces deux expériences dans les observations sur le sesquioxyde de chrome et ses modifications isomères, qui vont paraître dans le prochain numéro du *Journal de Pharmacie*. En publiant cet extrait d'un travail encore fort incomplet, j'ai eu principalement pour but d'appeler l'attention des chimistes plus habiles que moi, sur des phénomènes qui ne me paraissent pas dépourvus d'intérêt.

oxyde de chrome se trouve sous la modification bleue-violette : il ne l'est qu'en partie lorsque le même oxyde est sous la modification isomère verte. Je me borne pour le moment à énoncer le fait sans en tirer aucune conclusion; de nouvelles recherches me paraissent nécessaires pour résoudre les différentes questions qui s'y rattachent.

NOTE SUR LE SESQUICHLORURE DE CHROME;

PAR M. J. PELOUZE.

Dans le Mémoire sur les équivalents de plusieurs corps simples que j'ai eu l'honneur de présenter à l'Académie, il y a quelque temps, j'avais exprimé l'intention de soumettre à l'analyse un certain nombre de chlorures autres que ceux indiqués dans ce premier travail. Parmi ces nouveaux chlorures, je comprenais celui de chrome dont l'insolubilité dans l'eau ne me paraissait pas être un obstacle invincible à sa précipitation par l'argent, parce que je me proposais de le dissoudre en mettant à profit l'observation curieuse faite par M. Peligot, que ce sel disparaît complétement dans l'eau sous l'influence de la plus légère trace de protochlorure de chrome.

Toutefois, comme le mode d'analyse que j'ai suivi ne consiste pas à peser le chlorure d'argent fourni par un poids connu de chlorure soluble, mais à juger du terme de la précipitation à l'aide de certains signes qui se manifestent dans les liqueurs mêmes où cette précipitation a lieu, je ne pouvais pas être certain que mon procédé jnsque-là exclusivement employé en opérant avec des liquides tout à fait incolores, s'appliquerait avec un égal succès à des dissolutions colorées comme le sont celles du chrome et de quelques autres métaux. L'expérience seule pouvait donc répondre sur le plus ou moins d'exactitude de cette méthode d'analyse appliquée au sesquichlorure de chrome. Des incidents plus ou moins analogues à ceux qu'avait déjà signalés M. Gay-

Lussac sur l'intervention des sels de peroxyde de mercure dans les précipitations de l'argent, des difficultés imprévues, des impossibilités même pouvaient surgir, et c'eût été de ma part une grande imprudence de signaler ma méthode comme applicable à tous les chlorures sans exception. Je ne dis pas cela pour atténuer le mérite de l'observation faite par M. Peligot, que dans la décomposition à froid d'un excès d'azotate d'argent par une dissolution de sesquichlorure de chrome, les deux tiers seulement du chlore renfermés dans ce sel s'unissent à l'argent; cette observation me paraît, au contraire, fort intéressante, et au point de vue de l'analyse, très-importante; mais enfin, elle n'implique pas nécessairement le rejet de la méthode en question, puisqu'il ne s'agit que d'attendre ou de chauffer pour que le dernier tiers du chlore passe entièrement du chrome sur l'argent.

En fait, M. Peligot lui-même a répondu avant moi à toute objection contre la détermination de l'équivalent du chrome déduite de son chlorure, puisqu'il annonce qu'il est arrivé par ce moyen à un résultat auquel l'avaient déjà conduit de nombreuses expériences d'un autre ordre qu'il regarde comme très-précises.

Après ces courtes observations, je vais maintenant rendre compte de quelques expériences sur le composé violet que forme le chrome en s'unissant au chlore.

Selon M. Peligot, *le sesquichlorure de chrome est entièrement insoluble dans l'eau froide comme dans l'eau bouillante; il ne se dissout pas davantage dans l'eau chargée d'un acide quelconque; il n'est pas attaqué par l'acide sulfurique concentré et bouillant; enfin l'eau régale elle-même est sans action sur lui.*

Si quelques chimistes, et particulièrement M. Berzelius, ont émis une assertion différente, cette divergence s'expliquerait, suivant M. Peligot, par la présence d'une trace de protochlorure de chrome mêlé au sesquichlorure. En effet, ce chimiste a fait l'observation extrêmement curieuse, qu'une

proportion très-minime de protochlorure opérait la dissolution du sesquichlorure dans l'eau.

Il est certain que cette explication est parfaitement fondée pour tous les cas où le mode de préparation du dernier de ces sels le fournit mêlé de la plus légère quantité du premier; mais, d'une autre part, M. Peligot ajoute qu'il suffit d'agiter pendant quelques instants, dans un flacon contenant de l'air, la dissolution de protochlorure de chrome, pour que son action dissolvante soit anéantie, parce que ce sel, très-avide d'oxygène, passe à l'état de Cr^2Cl^2O, ou, selon M. Lœwel, à celui de Cr^2O^3, 2HCl.

J'avais, à mon laboratoire, de beaux cristaux violets de sesquichlorure de chrome qui ne devaient pas être mêlés à du protochlorure, car ils avaient été conservés au contact de l'air pendant plusieurs anuées. Néanmoins ces cristaux, tenus en ébullition avec de l'eau, coloraient celle-ci en vert, et la dissolution présentait les caractères des sels de sesquioxyde de chrome.

L'eau bouillante, plusieurs fois renouvelée, afin d'éliminer jusqu'au plus léger soupçon de protochlorure, continuait, comme la première fois, son action lentement dissolvante; et en fin de compte, j'acquis la certitude que le sesquichlorure de chrome le plus pur (j'ai opéré sur de nombreux échantillons de ce sel provenant de diverses sources) se dissolvait, en réalité, dans l'eau, avec une grande lenteur sans doute, mais de la manière la moins équivoque.

Le temps nécessaire à cette dissolution diminue, comme on devait s'y attendre, avec l'élévation de la température. Quelques grammes de sesquichlorure, préalablement lavés avec de l'eau bouillante, ont été renfermés avec cinq ou six fois leur poids d'eau dans un tube scellé à la lampe, qu'on a exposé pendant une heure dans un bain d'huile à une température comprise entre 150 et 200 degrés. Le liquide sorti du bain était d'un beau vert foncé; il contenait beaucoup de chrome.

D'un autre côté, l'acide sulfurique, concentré et chaud,

attaque le chlorure de chrome, il en dégage peu à peu l'acide chlorhydrique et laisse un liquide vert soluble dans l'eau, et contenant une forte proportion de chrome.

En résumé, l'eau peut, directement, sans aucun intermédiaire, dissoudre le sesquichlorure de chrome le plus pur, pourvu que son contact avec ce sel soit suffisamment prolongé, et la température du mélange convenablement élevée.

Quand on examine le temps considérable qu'exige la disparition de ce sel, on est porté à croire qu'il y a là autre chose qu'une simple dissolution, car celle-ci devrait s'effectuer avec beaucoup plus de rapidité; il semblerait plutôt que, d'une part, les éléments du chlorure, et, de l'autre, ceux de l'eau réagissent les uns sur les autres, de manière à donner naissance à un véritable chlorhydrate de sesquioxyde de chrome. Dans le travail fort intéressant présenté tout récemment à l'Académie par M. Lœwel, ce chimiste cite plusieurs expériences qui lui sont propres, à l'appui de l'existence du chlorhydrate de sesquioxyde de chrome, et il rappelle que depuis longtemps M. Chevreul a développé des vues semblables sur le même composé.

La propriété si curieuse que présente le protochlorure de chrome de dissoudre rapidement, et avec élévation considérable de température, le sesquichlorure du même métal, n'a pu encore être expliquée. Selon M. Peligot, cette action est dépendante non pas d'un phénomène chimique, d'une combinaison, mais bien d'un phénomène essentiellement physique, d'un changement moléculaire qui intervient dans la constitution du sesquichlorure de chrome; d'après lui, ni le sesquichlorure de chrome préparé par la voie humide, ni aucun chlorure autre que le protochlorure de chrome n'opère sa dissolution du chlorure violet, et il regarde cette propriété, partage exclusif du protochlorure, comme une fonction du même ordre que celle de la diastase sur l'amidon, ou celle du ferment sur les sucres.

M. Lœwel, dans le travail que j'ai déjà cité, a cherché

dans les phénomènes chimiques l'explication du fait dont l'Académie a été si souvent et à si juste titre entretenue. Il pense que le protochlorure de chrome agit sur le sesquichlorure par son affinité considérable pour le chlore, qu'il lui en enlève le tiers pour se transformer lui-même en hydrochlorate de sesquioxyde, en produisant aussi une quantité de protochlorure précisément égale à celle employée pour engager l'action dissolvante, que le protochlorure ainsi formé agit sur une nouvelle quantité de sesquichlorure, et que de proche en proche la réaction s'établit sur la masse entière de ce dernier sel, absolument comme, dans les chambres de plomb, le deutoxyde d'azote convertit en acide sulfurique des quantités d'acide sulfureux tout à fait en dehors, par leur grande masse, des proportions chimiques.

Quoi qu'il en soit de cette explication, pour le développement de laquelle je renvoie au Mémoire de l'auteur (*Comptes rendus*, 23 avril 1845), elle m'a suggéré l'idée d'une expérience qui vient ajouter un fait nouveau très-remarquable à l'histoire du sesquichlorure de chrome. Si le protochlorure de chrome, me suis-je dit, agit, comme le pense M. Lœwel, sur le sesquichlorure de chrome en enlevant du chlore à ce sel, n'est-il pas possible que d'autres chlorures également très-avides de chlore soient dans le même cas? L'expérience a répondu à cette attente. Le protochlorure d'étain, dans des proportions très-minimes, opère, soit à froid, soit à chaud, la dissolution du sesquichlorure de chrome dans l'eau.

J'ai dissous dans l'acide chlorhydrique $0^{gr},005$ d'étain, j'ai étendu d'eau la dissolution, à laquelle j'avais ajouté 1 gramme de sesquichlorure. Après quelque temps d'ébullition, ce sel a été dissous.

5 milligrammes de chlorure d'étain cristallisé et bien dépouillé d'acide chlorhydrique libre ont également déterminé la dissolution de 1 gramme de sesquichlorure. A la température ordinaire, du jour au lendemain, le protochlorure d'étain provoque la disparition d'une proportion relative-

ment très-considérable de sesquichlorure de chrome. Au bout de quelques heures, le mélange est déjà fortement coloré en vert, et les réactifs y indiquent beaucoup de chrome.

Cette dissolubilité n'est pas assurément aussi prompte qu'avec le protochlorure de chrome, mais elle a lieu, comme avec ce dernier sel, dans des proportions extrêmement petites, et à la température ordinaire. On a vu qu'elle pouvait être produite par la présence de 5 millièmes de protochlorure d'étain, mais elle aurait sans doute encore eu lieu par une bien plus faible proportion de ce sel.

D'autres corps plus ou moins avides de chlore, tels que les protochlorures de fer et de cuivre et l'hyposulfite de soude, déterminent également la dissolubilité du sesquichlorure, mais avec moins de facilité que le protochlorure d'étain.

Les chlorures saturés de chlore, comme les chlorures alcalins, le sel ammoniac, le perchlorure d'étain, n'exercent aucune action dissolvante sur le sesquichlorure de chrome. Cette circonstance semble très-favorable à l'explication que propose M. Lœwel; mais sans entrer sur ce sujet dans des considérations plus ou moins hypothétiques, sans adopter ni rejeter une théorie d'ailleurs ingénieuse, je me borne à indiquer les expériences qu'elle m'a suggérées, et qui tendent à rapporter aux réactions ordinaires de la chimie un phénomène qui avait paru s'en éloigner.

SUR LA PRODUCTION ET LA NATURE DE L'OZONE;

PAR M. DE MARIGNAC.

(Extrait d'une Lettre à M. DUMAS.)

J'ai tenté un grand nombre d'expériences dans le but de vérifier l'hypothèse de M. Schonbein sur la nature élémentaire de l'ozone et sur la nature composée de l'azote. Jusqu'ici, mes essais ne m'ont conduit qu'à un résultat négatif, en ce sens qu'ils prouvent que cette hypothèse ne peut être soutenue, mais ils ne me

font entrevoir encore aucune explication probable. Je vais rapporter ici succinctement les résultats, en conservant le nom d'*ozone*, sous lequel il est connu depuis longtemps, au corps quelconque qui se manifeste dans divers phénomènes électriques ou chimiques par son odeur et par quelques réactions chimiques particulières qui ont été étudiées par M. Schonbein.

1°. La production de l'ozone, lors de la décomposition par la pile de l'eau chargée d'acide sulfurique, est indépendante de la présence de l'azote. En effet, quels que soient les moyens de purification que j'aie employés pour obtenir un liquide parfaitement exempt de tout composé azoté; quelles précautions que j'aie prises pour chasser compléter l'air de ce liquide, sa décomposition par la pile a toujours donné lieu à la production de l'ozone. L'expérience se faisait dans un appareil tenant exactement le vide, où aucune trace d'air ne pouvait rentrer; et après avoir marché plusieurs jours, lorsque le quart environ de l'eau avait été décomposé et chassé à l'état de gaz, l'odeur d'ozone était exactement la même qu'au premier instant, lorsque le courant voltaïque avait la même intensité. Il faut seulement avoir soin de maintenir à une basse température le flacon dans lequel s'opère la décomposition; car, comme M. de la Rive l'a montré depuis longtemps, l'odeur d'ozone disparaît lorsque l'eau s'échauffe.

2°. En faisant bouillir le peroxyde de plomb avec de l'acide sulfurique étendu d'eau, j'ai observé la plupart des phénomènes indiqués par M. Schonbein, avec cette différence toutefois que l'odeur qu'il attribue à de l'ozone m'a paru être celle de l'acide nitreux, ce qui m'a semblé confirmé par l'action que le gaz exerçait sur le papier de tournesol qui était rougi et non décoloré. La production de cet acide nitreux s'interrompait dès qu'on cessait d'injecter de l'air dans le mélange en ébullition.

En opérant de la même manière avec un mélange d'acide sulfurique et de bichromate de potasse, je n'ai obtenu aucune odeur.

3°. Le moyen qui m'a paru le plus commode pour obtenir l'ozone consiste à diriger un courant d'air, au moyen d'un gazomètre, au travers d'un tube de 1 mètre de long et de 6 millimètres de diamètre, renfermant dans sa longueur une série de bâtons de phosphore.

C'est au moyen de cet appareil qu'ont été faites les expériences suivantes sur les circonstances dans lesquelles se produit l'ozone, et sur les propriétés de l'air qui en est chargé.

4°. L'air parfaitement sec ne produit pas d'ozone; le phosphore se recouvre d'une croûte blanche, probablement d'acide phosphorique; le gaz a une odeur simplement phosphoreuse et reste sans action sur l'amidon mêlé d'iodure de potassium.

5°. L'air, complétement désoxygéné par son passage sur du cuivre chauffé au rouge, ne produit pas d'ozone avec le phos-

phore. Dès que tout le cuivre est oxydé, l'odeur d'ozone se manifeste, et, bien que l'air ne renferme que très-peu d'oxygène, de telle sorte qu'un corps enflammé s'y éteigne à l'instant, la formation de l'ozone paraît aussi abondante qu'avec l'air ordinaire.

6°. L'oxygène pur ne produit pas d'ozone; le gaz n'a que l'odeur du phosphore; il est sans action sur l'amidon mêlé d'iodure.

7°. L'azote obtenu par l'ébullition du nitrite de potasse avec le chlorhydrate d'ammoniaque ne produit pas d'ozone. Un mélange artificiel de 1 partie d'oxygène et de 4 parties d'azote donne lieu à la production de l'ozone, comme l'air atmosphérique.

8°. Une trace d'acide nitreux, à peine sensible à l'odorat, répandue dans l'air, empêche complétement la production de l'ozone. Le papier bleu de tournesol rougit alors, à cause de la présence de l'acide nitreux, mais ne se décolore pas.

9°. L'acide carbonique pur, passant sur le phosphore, ne produit point d'ozone. Mais un mélange de 1 pour 100 d'oxygène avec 3 ou 4 pour 100 d'acide carbonique donne lieu à la production de ce corps, comme le mélange d'oxygène et d'azote; toutefois la production m'a paru moins abondante.

Si, après avoir constaté l'efficacité du mélange gazeux, on en soustrait l'acide carbonique par la potasse, l'ozone cesse de se produire.

10°. L'hydrogène seul ne produit pas d'ozone. Mais, dès qu'on y mélange une petite quantité d'oxygène, aussitôt le gaz, en passant sur le phosphore, produit d'épaisses fumées; une très-forte odeur d'ozone se manifeste, l'amidon mêlé d'iodure est bleui instantanément. La production de l'ozone par ce mélange d'hydrogène et d'oxygène m'a paru bien plus abondante qu'avec l'air atmosphérique. Mais l'abondance des fumées et l'échauffement du phosphore me faisant craindre qu'il ne s'enflammât et ne déterminât l'explosion du mélange gazeux, je n'ai pas poussé plus loin l'étude de ce procédé.

11°. L'air ozonisé, qu'il soit humide ou parfaitement sec, perd entièrement son odeur et ses propriétés particulières en passant au travers d'un tube chauffé à une température de 300 ou 400 degrés.

12°. L'ozone ne paraît subir aucune absorption ni altération de la part de l'eau, de l'acide sulfurique concentré, du chlorure de calcium, de l'ammoniaque et de l'eau de baryte.

13°. L'ozone est absorbée avec la plus grande facilité par une dissolution d'iodure de potassium; bientôt la liqueur jaunit, une portion de l'iode est mise en liberté et entraînée par le courant d'air. Lorsque tout l'iodure est décomposé, la liqueur redevient incolore, et l'odeur d'ozone reparaît.

Il m'a fallu ainsi un mois pour décomposer entièrement la dissolution de 2 grammes d'iodure; l'appareil marchait continuellement jour et nuit, le gazomètre faisant circuler 100 à 120 litres d'air par vingt-quatre heures. Au bout de ce temps la liqueur était redevenue incolore, elle ne renfermait plus du tout d'iodure; il m'a été impossible d'y reconnaître autre chose qu'un mélange d'iodate et de carbonate de potasse.

14°. L'ozone est facilement absorbée par les métaux. Ainsi, en faisant passer l'air ozonisé au travers d'un petit tube de 10 ou 12 centimètres de longueur, rempli d'argent pur et poreux, tel qu'on l'obtient par la calcination et le grillage de l'acétate, cet air perd complétement son odeur et ses propriétés, et l'argent se transforme en une matière d'un brun noir. Mais la présence de l'humidité est indispensable; si l'air ozonisé est complétement desséché par son passage au travers de plusieurs tubes remplis de ponce sulfurique, il ne cède rien à l'argent, ni au cuivre, ni même au zinc; l'odeur d'ozone ne disparaît plus.

Si l'air ozonisé arrive sur l'argent sans être desséché, mais seulement débarrassé des acides du phosphore par son passage au travers de tubes remplis de ponce ou d'amiante imbibée d'eau, l'argent se transforme en une matière noire, qui, par la dessiccation dans le vide, prend une couleur brun olive. Cette substance, introduite dans un tube de verre et chauffée au rouge, reproduit de l'argent métallique, en dégageant un gaz incolore, inodore, qui a tous les caractères de l'oxygène pur.

Si, avant que d'arriver sur l'argent, l'air ozonisé n'est qu'imparfaitement desséché par son passage au travers de l'acide sulfurique, l'ozone peut encore être absorbée par l'argent. Mais celui-ci se transforme en une matière brune qui semble être un peroxyde d'argent; en effet, cette substance, mise en contact avec de l'eau, produit une vive effervescence en dégageant de l'oxygène, après quoi le résidu présente tous les caractères de l'oxyde d'argent ordinaire.

Tels sont les principaux faits que j'ai observés, et dont plusieurs d'ailleurs avaient été exposés par M. Schonbein; mais ils méritaient, par leur importance, d'être soumis à une vérification. Je ne hasarderai encore aucune explication, me bornant seulement à remarquer que la production continue de l'ozone lors de la décomposition de l'eau par la pile, et sa formation au contact du phosphore avec un mélange d'oxygène et d'acide carbonique, ou d'oxygène et d'hydrogène, prouvent suffisamment que l'azote n'est pour rien dans ces phénomènes. Il est clair que c'est à l'oxygène seul, ou à quelque composé particulier d'oxygène et d'hydrogène, qu'on doit les attribuer; mais de nouvelles expériences pourront seules décider cette question.

OBSERVATIONS MÉTÉOROLOGIQUES. — AVRIL 1845.

JOURS	9 HEURES DU MATIN.			MIDI.			3 HEURES DU SOIR.			9 HEURES DU SOIR.			THERMOMÉTR.		ÉTAT DU CIEL	VENTS
	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Maxim.	Minim.	A MIDI.	à MIDI.
1	763,93	+ 6,4		762,96	+ 9,4		761,30	+12,9		760,96	+ 8,8		+13,2	+ 2,2	Beau	E.
2	760,06	+ 8,7		759,92	+15,0		759,28	+17,4		758,52	+12,8		+17,9	+ 2,8	Beau	S.
3	757,26	+12,4		755,48	+17,0		753,56	+18,5		753,36	+12,0		+19,0	+ 5,2	Beau	S. S. E. fort.
4	754,90	+12,6		754,86	+16,3		754,28	+17,3		754,76	+11,9		+18,0	+ 5,2	Quelques vapeurs	S.
5	755,12	+11,7		754,10	+16,5		752,85	+18,5		752,82	+12,5		+19,0	+ 7,3	Beau	N. N. E.
6	751,99	+13,8		750,42	+16,4		749,49	+18,4		750,79	+14,7		+19,0	+ 8,1	Beau	N. E.
7	752,36	+11,2		752,64	+15,4		751,72	+16,5		752,42	+12,1		+17,0	+ 9,2	Beau	N.
8	748,36	+13,5		748,09	+15,7		747,25	+11,4		745,64	+ 7,8		+16,2	+ 9,0	Nuageux	S. O.
9	729,05	+10,0		730,38	+ 9,7		730,60	+ 9,8		732,01	+ 5,2		+11,9	+ 6,3	Couvert	S. S. O. fort.
10	734,89	+ 6,2		734,96	+ 8,0		735,20	+ 9,8		737,69	+ 4,8		+10,0	+ 3,3	Couvert	O.
11	739,53	+ 6,4		740,11	+ 8,6		741,38	+ 8,4		746,11	+ 4,8		+ 9,9	+ 3,8	Très-nuageux	O.
12	752,00	+ 6,2		752,35	+ 8,1		752,58	+ 8,2		753,54	+ 7,0		+ 9,0	+ 3,0	Couvert	N. N. O.
13	757,45	+ 8,0		755,88	+11,3		754,50	+10,4		748,96	+ 7,7		+11,4	+ 4,9	Couvert	S. O.
14	748,46	+ 9,8		748,24	+10,9		748,08	+10,6		747,88	+ 7,1		+11,0	+ 6,2	Très-nuageux	O. fort.
15	747,38	+ 6,8		746,55	+ 5,8		747,21	+ 5,8		753,10	+ 6,8		+ 8,1	+ 5,1	Couvert	O.
16	754,58	+ 9,3		753,53	+12,4		753,49	+12,5		755,81	+10,3		+13,0	+ 5,0	Quelques éclaircies	N. E. tr.-fort.
17	756,44	+ 8,0		756,06	+ 8,4		755,79	+ 8,4		756,09	+ 8,5		+12,7	+ 5,8	Pluie	N.
18	756,52	+10,6		756,16	+13,2		755,88	+14,3		755,53	+ 8,7		+14,5	+ 7,0	Beau	E. N. E.
19	754,77	+ 7,4		753,38	+10,6		752,69	+11,2		754,25	+10,8		+12,0	+ 6,0	Beau	N. N. O. fort
20	756,83	+12,5		756,71	+16,2		756,47	+17,2		756,81	+14,1		+17,7	+ 7,5	Quelques nuages	E. N. E.
21	756,67	+15,4		755,61	+17,6		754,60	+18,2		754,35	+12,7		+19,0	+ 7,7	Beau	E. N. E.
22	754,43	+15,0		753,53	+19,3		752,93	+20,3		752,93	+15 0		+21,3	+ 7,8	Beau	E. S. E.
23	751,94	+17,5		749,73	+21,4		750,02	+18,7		750,18	+12,9		+23,0	+ 8,9	Beau	S. E.
24	751,44	+15,0		751,52	+18,7		750,73	+17,8		752,29	+11,2		+19,8	+10,7	Nuageux	S. S. O.
25	754,13	+13,9		753,81	+16,0		753,37	+16,9		752,72	+15,6		+17,9	+ 9,6	Couvert	S. S. O.
26	749,10	+13,2		748,63	+14,3		748,50	+17,9		751,97	+11,0		+18,5	+11,7	Pluie	S.
27	754,26	+12,8		753,57	+16,0		753,13	+16,0		752,63	+10,4		+17,0	+ 7,0	Couvert	O.
28	749,92	+14,2		749,68	+15,3		749,78	+16,2		752,56	+13,0		+16,3	+ 7,0	Couvert	S. S. E.
29	756,90	+14,3		757,48	+12,9		757,72	+14,1		759,25	+12,5		+14,6	+11,5	Couvert	S.
30	762,09	+13,7		761,51	+18,5		761,81	+18,2		761,05	+13,4		+19,8	+10,5	Beau	S. O.
1	750,83	+10,6		750,38	+13,9		749,55	+15,0		749,90	+10,3		+16,1	+ 5,9	... Moy. du 1er au 10	Pluie en cent.
2	752,40	+ 8,5		751,90	+10,6		751,78	+10,7		752,81	+ 8,6		+11,9	+ 5,4	... Moy. du 11 au 20	Cour. 4,949
3	754,09	+14,7		753,51	+17,0		753,26	+17,4		754,00	+12,6		+18,7	+ 9,2	... Moy. du 21 au 30	Terr. 4157
	752,44	+11,3		751,93	+13,8		751,53	+14,4		752,23	+10,4		+15,6	+ 6,8	... Moyenne du mois.....	+ 11°,2

RECHERCHES SUR LA SALICINE;

PAR M. PIRIA,

Professeur de Chimie à l'Université de Pise

Dans l'état actuel de la chimie, on peut partager les substances organiques en deux classes bien distinctes. Les unes, douées d'une grande stabilité et très-souvent volatiles, ont une composition assez simple et ressemblent aux composés binaires de la chimie minérale ; les autres, fixes et douées d'une composition plus complexe, s'altèrent avec une grande facilité par l'action des réactifs : elles correspondent aux sels, ou plutôt aux sels doubles. Une différence très-essentielle qui existe entre ces deux classes de corps, et sur laquelle je désire attirer l'attention des chimistes, est celle qui se manifeste sous l'influence des agents chimiques.

Les corps de la première catégorie, en se décomposant, donnent toujours des produits uniques et qui, par des relations très-intimes, se rattachent à la substance même qui leur a donné naissance. Les alcools, les acides acétique, benzoïque, butyrique, la benzine et presque tous les hydrogènes carbonés, la glycérine, etc., fournissent des exemples frappants de ce genre d'action.

Quand il s'agit, au contraire, d'une substance complexe et qui renferme des corps d'une composition plus simple en combinaison, on observe qu'elle fournit, en se décomposant, les produits qui résultent de l'action des mêmes réactifs sur ses principes constituants. Ainsi, en soumettant une matière grasse à l'action décomposante des bases, des acides, des agents oxydants, de la distillation, on obtient toujours deux séries de produits dont l'une dérive de l'acide gras, l'autre de la glycérine. L'acide formo-benzoïlique, en se décomposant dans une foule de réactions, donne tou-

jours les dérivés de l'acide formique et de l'essence d'amandes amères. En un mot, les matières d'une composition simple produisent toujours une seule série de dérivés dans leurs métamorphoses. Les matières complexes, au contraire, engendrent autant de produits différents qu'elles renferment de substances organiques simples en combinaison.

L'étude des métamorphoses des corps organiques peut, par conséquent, nous éclairer beaucoup sur leur constitution intime, car ces métamorphoses ont pour la chimie organique la valeur des réactions de la chimie minérale.

C'est par des considérations de ce genre que j'avais été conduit il y a longtemps à regarder la salicine comme une combinaison de deux matières différentes fournissant, sous l'influence des réactifs, les corps nombreux qui résultent de sa décomposition. On sait, en effet, que la salicine traitée par l'acide nitrique concentré se change en acide carbazotique et en acide oxalique, par les acides dilués en salirétine et en sucre, par la potasse en fusion en acide salycilique et en acide oxalique, par l'acide chromique en hydrure de salycile, acide carbonique, acide formique. Or, le corps qui, sous l'influence des acides faibles se change en salirétine, ne saurait en même temps produire du sucre de raisin. La substance qui se convertit en acide oxalique, par l'action de la potasse en fusion, n'est pas celle qui fournit l'acide salycilique, etc. Tous ces faits conduisent à admettre que la salicine renferme deux principes de nature différente dont l'un produit l'acide oxalique, le sucre, les acides carbonique et formique; l'autre l'acide carbazotique, la salirétine, l'hydrure de salycile.

Ces motifs m'ont engagé à reprendre l'étude de la salicine, dans l'espoir d'établir sa véritable constitution et d'éclaircir l'origine et le mode de formation des nombreux produits qui en dérivent. Les faits dont je vais rendre compte suffi-

ront, je l'espère, pour résoudre ces questions d'une manière satisfaisante.

En examinant de nouveau et dans toutes ses phases la métamorphose de la salicine sous l'influence des acides, je me suis bientôt aperçu que la salirétine ne dérive pas immédiatement de la décomposition de la salicine; elle est, au contraire, un produit d'altération qui résulte de l'action prolongée de l'acide libre sur une nouvelle matière mise en liberté au premier abord.

En effet, si au lieu de faire bouillir une solution aqueuse de salicine aiguisée par de l'acide sulfurique ou chlorhydrique, on la chauffe seulement assez pour qu'elle commence à se troubler, et qu'on s'arrête dès que ce phénomène commence à se manifester, on obtient un liquide qui, saturé par du marbre et filtré, colore en bleu très-intense les sels de peroxyde de fer. Le corps nouvellement formé et qui possède cette réaction est soluble dans l'éther et peut être enlevé, au moyen de ce liquide, à sa dissolution aqueuse. L'éther, à son tour, l'abandonne en cristaux nacrés par l'évaporation. Je donne à ce corps le nom de *saligénine*, pour rappeler son origine.

Décomposition de la salicine au moyen de la synaptase.

L'expérience que je viens de citer prouve d'une manière bien évidente que les acides libres transforment d'abord la salicine en saligénine, et qu'ensuite, par un contact plus prolongé, celle-ci finit par se convertir en salirétine. Ce moyen pourtant ne serait pas convenable pour préparer la saligénine, car il est impossible d'empêcher qu'une grande partie de celle-ci se transforme en salirétine bien avant que toute la salicine soit décomposée.

La synaptase, au contraire, offre un moyen commode et sûr pour opérer cette décomposition sans risque d'en altérer les produits. Voici la méthode que j'ai suivie pour obtenir ce corps remarquable.

On délaye 50 parties de salicine bien pulvérisée dans 200 parties d'eau distillée, et l'on ajoute à ce mélange 3 parties environ de synaptase préparée d'après la méthode de Robiquet.

On introduit le tout dans un flacon, on l'agite bien, et on le chauffe dans un bain d'eau tiède à une température qui ne dépasse point 40 degrés. La salicine, au fur et à mesure qu'elle se dissout, se décompose, et au bout de dix à douze heures, se transforme complétement en saligénine et en sucre de raisin. Si l'on a fait usage des proportions indiquées, l'eau n'étant pas suffisante pour tenir en dissolution toute la saligénine qui s'est formée, une grande partie de celle-ci se sépare et cristallise en petits rhomboèdres groupés ensemble. Pour extraire le reste, après avoir séparé les cristaux, on agite l'eau mère avec son volume d'éther, on répète le même traitement une seconde fois et l'on évapore les solutions éthérées réunies dans un bain d'eau chaude. Le résidu de l'évaporation se prend, par le refroidissement, en une masse blanche et cristallisée en larges lames nacrées qui ont une grande ressemblance avec la cholestérine. On sèche le produit entre plusieurs doubles de papier joseph, on le dissout dans une petite quantité d'eau bouillante, et on le fait cristalliser une seconde et puis une troisième fois. La saligénine est alors parfaitement pure.

Au lieu de synaptase, on pourrait employer une émulsion d'amandes douces; la décomposition aurait lieu tout de même. Cependant les résultats que j'ai obtenus par ce moyen n'ont jamais été satisfaisants, car la solution éthérée, se chargeant de l'huile grasse des amandes, donne après l'évaporation un produit impur plus ou moins coloré. D'un autre côté, la caséine des amandes, coagulée par le contact de l'éther, rend très-difficile la séparation du liquide éthéré. On pourrait tout au plus employer une émulsion d'où l'on aurait précipité la caséine au moyen de l'acide acétique;

mais l'opération réussit beaucoup mieux avec la synaptase pure.

En chauffant la solution aqueuse, après en avoir séparé la saligénine, la synaptase qu'elle contient se coagule. La liqueur, par une évaporation ménagée, laisse un sirop épais de saveur douce, qui, abandonné à lui-même pendant quelques jours, cristallise en mamelons blancs et opaques. Cette matière, mise en contact avec de la levure de bière, ne tarde pas à fermenter et possède tous les caractères du sucre de raisin parfaitement pur.

La saligénine cristallise quelquefois en tables nacrées de forme rhomboïdale, grasses au toucher et d'une beauté remarquable, ou bien en petits rhomboèdres incolores. D'autres fois, elle cristallise en petites masses d'un blanc opaque composées de lamelles microscopiques irisées et très-brillantes. Lorsqu'elle se dépose par le refroidissement d'une solution saturée et chaude, elle affecte toujours la forme de tables. Par l'évaporation spontanée, au contraire, elle se solidifie en masses opaques.

La saligénine exige, pour se dissoudre, quinze fois son poids d'eau à la température de 22 degrés, mais elle est soluble presqu'en toutes proportions dans l'eau bouillante. Sa solution aqueuse est un peu épaisse, et mousse par l'agitation comme le ferait une dissolution de savon ou d'albumine. La saligénine est très-soluble dans l'alcool et dans l'éther; ce dernier liquide l'enlève même à sa dissolution aqueuse. Les acides étendus transforment la saligénine en salirétine à l'aide de la chaleur, et cette métamorphose est beaucoup plus rapide que celle de la salicine dans les mêmes circonstances.

Pour reconnaître s'il se forme d'autres produits pendant la conversion de la saligénine en salirétine, j'ai fait l'expérience suivante. Après avoir chauffé dans un bain d'eau bouillante 6 grammes de saligénine environ dissous dans de l'acide chlorhydrique faible, et après avoir séparé la sali-

rétine produite, j'ai filtré la liqueur et je l'ai chauffée de nouveau. Au bout d'un temps assez long, on apercevait un trouble léger dans la solution acide ; après l'avoir filtrée une seconde fois, je l'ai chauffée de nouveau, et ainsi de suite jusqu'à ce que la liqueur cessât de se troubler par l'action de la chaleur. Enfin, ayant évaporé à sec, j'ai obtenu une trace de résidu déliquescent, de saveur stiptique et très-amer, qui pesait à peine 36 milligrammes.

D'après ce qui précède, il est à peu près certain que ce léger résidu de matière déliquescente n'est pas un produit nécessaire de la réaction, car sa quantité ne se trouve nullement en rapport avec celle de la saligénine employée ; il dérive probablement de l'action secondaire que la liqueur acide exerce sur la salirétine elle-même.

L'acide sulfurique concentré, mis en contact avec la saligénine, lui communique une couleur rouge très-intense tout à fait semblable à celle qui se produit par l'action de ce même acide sur la salicine.

Traitée à chaud par de l'acide nitrique concentré, la saligénine s'y dissout en dégageant beaucoup de bioxyde d'azote et d'acide carbonique, et en se changeant en acide carbazotique.

L'acide nitrique dilué lui fait éprouver une autre espèce d'altération ; même à froid, le liquide devient rouge foncé, et en même temps on aperçoit des gouttelettes d'une matière résineuse qui nage dans la liqueur. En y ajoutant de l'eau, on précipite une nouvelle quantité de cette même substance, et, bientôt après, la solution répand une odeur aromatique et agréable d'hydrure de salycile. Après avoir été saturée par du marbre en poudre, elle colore en violet foncé le perchlorure de fer. Le liquide neutre de l'expérience précédente, soumis à la distillation, fournit une eau laiteuse et jaunâtre dont l'odeur aromatique rappelle l'hydrure de salycile. Ce liquide abandonne par le refroidissement un corps cristallisé en longues aiguilles jaunes, dont

je n'ai pu me procurer une quantité assez abondante pour l'étudier.

Quand on expose de la saligénine dans le vide, à côté de l'acide sulfurique concentré, elle ne perd pas d'eau, mais se volatilise en petite partie; en effet, la surface de l'acide se couvre d'une pellicule rouge cramoisi.

Lorsqu'on chauffe la saligénine, elle fond en un liquide transparent et incolore, qui, en se refroidissant, se solidifie en une masse cristalline. Si dans cette matière fondue on plonge un thermomètre, celui-ci reste stationnaire à 82 degrés pendant toute la durée de la solidification. En chauffant de la saligénine à la température de 100 degrés pendant un temps assez long, une petite quantité de matière se volatilise et se sublime, sur le dôme de la cornue, en lames blanches très-déliées, brillantes et irisées. En chauffant davantage, elle commence à s'altérer en dégageant des vapeurs d'eau et d'hydrure de salycile. La production de ce dernier est due sans doute à l'action de l'oxygène de l'air sur la saligénine. Si l'on élève la température jusqu'à 140 à 150 degrés, en chauffant la matière dans un bain d'huile, elle s'épaissit, et, en se refroidissant, ne se solidifie qu'avec beaucoup de lenteur; plus on chauffe et plus elle perd la propriété de cristalliser par le refroidissement. Enfin, en prolongeant l'action de la chaleur, elle finit par se convertir en une matière résineuse translucide d'un jaune de succin, et ayant tous les caractères de la salirétine.

A la température ordinaire, la potasse n'altère pas d'une manière sensible la saligénine; cependant elle paraît s'y combiner. Du moins, si après y avoir ajouté quelques gouttes de potasse caustique à une solution aqueuse de saligénine, on agite le mélange avec l'éther, et qu'on évapore la solution éthérée, on n'obtient pas la moindre trace de résidu; mais en neutralisant l'alcali par un acide, on peut en extraire beaucoup de saligénine au moyen de l'éther.

Fait-on bouillir pendant quelque temps une solution aqueuse de saligénine, à laquelle on a ajouté de la potasse caustique, la matière organique se transforme peu à peu en résine, et celle-ci se précipite lorsqu'on verse un acide dans la liqueur. Enfin, quand on chauffe de la saligénine avec la potasse solide, le mélange fond, dégage du gaz hydrogène et blanchit en même temps.

En dissolvant le résidu et en neutralisant l'alcali par l'acide chlorhydrique, il se forme un précipité en flocons cristallins qui, étant recueillis et purifiés par des cristallisations répétées, présentent les caractères et les réactions de l'acide salycilique.

L'ammoniaque dissout la salicine à froid sans l'altérer d'une manière sensible; mais si l'on abandonne la solution au contact de l'air, elle se colore en vert au bout de quelques heures. Cette coloration pourtant est très-peu stable. Les acides la détruisent à l'instant en la faisant passer au rose, les alcalis la rétablissent à l'état primitif. En faisant bouillir la solution pendant quelques instants, sa couleur verte disparaît pour reparaître de nouveau à mesure qu'elle se refroidit.

Plusieurs corps oxydants transforment la saligénine en hydrure de salycile à l'aide de la chaleur. L'acide chromique, le bichromate de potasse, l'oxyde d'argent jouissent de cette propriété à un haut degré. L'oxyde rouge de mercure, au contraire, est sans action, et un mélange de bioxyde de manganèse et d'acide sulfurique dilué ne produit que de l'acide carbonique et de l'acide formique sans traces d'hydrure. Cette dernière circonstance explique assez pourquoi on n'obtient pas d'hydrure de salycile, en traitant la salicine par ces mêmes substances.

La saligénine ne s'altère pas à l'air libre, du moins à la température ordinaire; mais si on l'expose au contact de l'air, après l'avoir mélangée avec du noir de platine, elle en altère l'oxygène et se convertit rapidement en hydrure de

salycile. En broyant le mélange dans un mortier, il se dégage à l'instant même l'odeur caractéristique de l'hydrure, et au bout de quelque temps toute la saligénine est décomposée. Cette transformation s'explique sans difficulté : la formule de la saligénine étant

$$C^{14}H^8O^4,$$

elle ne diffère de celle de l'hydrure de salycile

$$C^{14}H^6O^4$$

que par 2 équivalents d'hydrogène. L'oxygène de l'air transforme donc la saligénine en hydrure de salycile, en lui enlevant cet excès d'hydrogène à l'état d'eau.

Ce fait établi, il restait, en outre, à savoir si l'hydrure de salycile est le seul produit de cette métamorphose. Pour résoudre cette question, j'ai fait les expériences suivantes.

J'ai introduit dans un tube gradué, plein d'oxygène, un mélange, préparé à l'instant même, de saligénine et de noir de platine. Après la réaction, j'ai trouvé le volume du gaz sensiblement diminué; mais le résidu n'était nullement absorbable par la potasse. Par conséquent, il y avait eu absorption d'oxygène sans dégagement d'acide carbonique. En outre, après avoir dissous dans l'eau 7 grammes environ de saligénine cristallisée, j'ai ajouté à la solution du bichromate de potasse et de l'acide sulfurique. Le mélange a été chauffé à plusieurs reprises entre 40 à 50 degrés. Dès les premiers moments, le liquide répandit une odeur suave d'hydrure de salycile, et sa couleur commença à se foncer. Au bout de quelques jours elle était devenue tout à fait verte. On satura alors la majeure partie de l'acide libre par du carbonate de potasse, en quantité telle que la solution rougit à peine le papier bleu de tournesol, et on l'évapora jusqu'à moitié sans dépasser jamais la température de 100 degrés. On ajouta un excès de carbonate de potasse, on filtra le liquide pour en séparer l'oxyde de chrome pré-

cipité, et on l'évapora à sec dans un bain-marie. Le résidu de l'évaporation a été repris par l'alcool ordinaire et lavé grand nombre de fois avec ce liquide. Les solutions alcooliques, réunies et évaporées à sec, ont laissé une trace de matière jaune ayant tous les caractères du salycilure de potassium. Le résidu salin, insoluble dans l'alcool, était composé de sulfate, chromate et carbonate de potasse avec un peu d'oxyde de chrome; mais il ne renfermait aucune espèce de matière organique.

Or, puisque les corps oxydants, en agissant sur la saligénine, transforment cette substance en hydrure de salycile, sans production d'acide carbonique ou d'autres matières carbonées, il est évident que l'on doit trouver dans l'hydrure tout le carbone de la saligénine, et que celle-ci doit contenir, comme l'hydrure, 14 équivalents de carbone. En calculant la formule de la saligénine d'après cette donnée, on obtient

$$C^{14}H^{8}O^{4}.$$

Du reste, on trouvera dans la suite de ce Mémoire cette même formule justifiée par d'autres considérations et par la composition de tous les corps dérivés.

La solution aqueuse de saligénine n'est pas altérée par le nitrate et par l'acétate de plomb neutre, ni par les sels de cuivre, de chaux, de baryte, par le sublimé corrosif, par l'émétique, par le nitrate d'argent. Le sous-acétate de plomb y fait naître un précipité blanc et très-peu abondant qui consiste en une combinaison de saligénine et d'oxyde de plomb. J'ai tenté plusieurs fois l'analyse de ce composé, afin de déterminer par l'expérience directe l'équivalent de la saligénine, mais il m'a été impossible d'arriver à des résultats satisfaisants, car sa composition varie d'un produit à l'autre.

Le sesquichlorure de fer et, en général, les sels de sesquioxyde de ce même métal développent dans sa solution aqueuse une couleur bleue d'indigo très-riche, qui se dé-

truit promptement sous l'influence des acides, du chlore et de la chaleur. J'avais espéré de pouvoir isoler la combinaison bleue en précipitant des solutions alcooliques ou éthérées la saligénine au moyen du perchlorure de fer dissous dans les mêmes véhicules. Tous mes essais ont été infructueux, ayant observé, à ma grande surprise, qu'avec des solutions alcooliques ou éthérées il ne se produit pas la coloration en bleu que je viens de mentionner. Ainsi la réaction des persels de fer sur la saligénine n'a lieu qu'autant que les matières réagissantes sont dissoutes dans l'eau.

La saligénine soumise à l'action du gaz chlore est attaquée avec une facilité extraordinaire. Il y a dégagement d'acide chlorhydrique et production d'une matière résineuse jaune, qui peu à peu devient rouge et enfin se solidifie en se transformant en une masse de petits cristaux. Cette dernière, à son tour, se liquéfie de nouveau et redevient rouge sous l'influence prolongée du chlore gazeux.

Le brome agit comme le chlore et donne naissance à des produits analogues.

La saligénine est une matière d'une combustion très-difficile; aussi son analyse élémentaire serait presque inexécutable si l'on ne prenait la précaution de l'achever dans un courant de gaz oxygène. Sa transformation en salirétine, sous l'influence de la chaleur, explique suffisamment les difficultés qu'on rencontre dans son analyse au moyen de l'oxyde de cuivre, car la combustion de la salirétine est toujours incomplète et presque aussi difficile que celle de la houille. Cependant, en prenant beaucoup de précautions, j'ai obtenu des résultats qui s'accordent aussi bien qu'on peut le désirer avec ceux du calcul.

I. $0^{gr},3585$ de saligénine ont donné 0,216 d'eau et 0,800 d'acide carbonique.

II. $0^{gr},2385$ de la même matière ont donné 0,1405 d'eau et 0,591 d'acide carbonique.

III. $0^{gr},318$ de matière ont donné 0,1905 d'eau et 0,7845 d'acide carbonique.

100 parties de saligénine renferment, d'après ces données,

	Expériences. I.	II.	III.	Calcul.
Carbone.....	67,55	67,57	67,27	67,74
Hydrogène...	6,68	6,54	6,65	6,45
Oxygène.....	25,77	25,89	26,08	25,81

Ces résultats s'accordent très-bien avec la formule

$$C^{14} H^{8} O^{4},$$

que l'ensemble des réactions permet d'attribuer à la saligénine. Cette formule remarquable est identique avec celle que MM. Pelletier et Deville ont trouvée pour l'hydrure de gaïacile obtenu en distillant la résine de gaïac. La saligénine a, par conséquent, avec l'hydrure de gaïacile les mêmes rapports de composition que la benzoïne avec l'essence d'amandes amères. Il serait important de savoir jusqu'à quel point ces deux corps peuvent être comparés aux deux principes l'un solide, l'autre liquide, qui font partie de presque toutes les essences naturelles.

Dans mon ancien travail (1), j'avais démontré que les acides, à l'aide de la chaleur, transforment la salicine en sucre de raisin et en salirétine; malgré tous mes efforts, je n'étais pas parvenu à fixer la véritable composition de cette dernière substance, à cause des nombreuses difficultés que j'avais rencontrées dans son analyse.

Ayant nouvellement observé que la saligénine, traitée par les acides, se change très-facilement en salirétine, j'ai fait de nouvelles tentatives pour fixer la formule de la salirétine en partant de celle de la saligénine, et d'après la quantité d'eau que la saligénine abandonne pour se convertir en salirétine. Dans une expérience de cette nature, 1^{gr},044 de saligénine traitée par l'acide chlorhydrique étendu donnent 0^{gr},8835 de salirétine desséchée entre 120

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, tome LXIII, page 318.

et 130 degrés, jusqu'à ce que son poids demeura invariable.

D'après cette donnée, 100 parties de saligénine perdent 15,39 d'eau pour se transformer en salirétine.

Voici quelle serait la quantité d'eau, pour des pertes correspondant à 1, à 2 ou à 3 équivalents :

1 équivalent d'eau....	7,26 pour 100;
2 équivalents d'eau....	14,52 pour 100;
3 équivalents d'eau....	21,78 pour 100.

Malgré la petite différence que l'on remarque entre les nombres 15,39, fourni par l'expérience, et 14,52, donné par le calcul, il est hors de doute que la saligénine se transforme en salirétine en perdant 2 équivalents d'eau. Toute différence disparaîtrait si l'on pouvait tenir compte de la petite quantité de matière amère et déliquescente dont j'ai signalé la production précédemment.

Ce résultat admis, si l'on soustrait 2 équivalents d'oxygène et 2 équivalents d'hydrogène de la formule de la saligénine, il doit rester la formule de la salirétine :

Saligénine.....	$C^{14}H^{8}O^{4}$
— 2 équivalents d'eau.	$-H^{2}O^{2}$
= Salirétine.....	$C^{14}H^{6}O^{2}$

La salirétine est, par conséquent, isomérique avec l'essence d'amandes amères et la benzoïne.

Mes anciennes analyses de salirétine ne s'accordent pas avec cette formule : la matière sur laquelle j'ai opéré contenait bien certainement de l'eau, car elle était opaque. Mes nouvelles recherches m'ont appris que, pour déshydrater complétement la salirétine, il faut la chauffer pendant très-longtemps dans un courant d'air sec, à une température de 130 degrés environ, et que le poids de la matière ne reste constant que lorsqu'elle est tout à fait transparente.

En faisant passer du chlore dans une dissolution concentrée de saligénine, le liquide se trouble à l'instant même, et commence à déposer une espèce de résine liquide dont la

couleur est jaune d'abord, mais devient rouge ensuite. Pour favoriser la réaction, il est avantageux d'introduire le liquide dans un flacon bouché à l'émeri; on y fait passer le courant de chlore, et on agite le mélange pour faciliter l'absorption du gaz. La solution se charge peu à peu d'acide chlorhydrique; sa température s'élève de quelques degrés; enfin on voit apparaître un dépôt cristallin blanc et volumineux dans le sein du liquide, et en même temps le corps résineux dont j'ai fait mention se solidifie en une masse cristalline d'un jaune orangé. Le produit principal de la réaction est solide et cristallisé, mais il renferme des quantités variables d'une matière oléagineuse rougeâtre, qui communique sa couleur à toute la masse.

La purification de ce corps cristallisé présente des difficultés presque insurmontables; du moins je n'y ai réussi que d'une manière fort incomplète. La méthode qui me paraît la plus convenable consiste à soumettre le produit brut à des distillations répétées sur l'acide sulfurique concentré. La plus grande partie de la matière oléagineuse est ainsi charbonnée et détruite, avec dégagement abondant d'acide chlorhydrique et d'acide sulfureux. Le corps cristallisé, au contraire, distille sans avoir éprouvé aucune espèce d'altération. Après trois ou quatre distillations sur l'acide sulfurique, le produit, qui d'abord était presque rouge, est à peine jaunâtre. On le fond dans l'eau bouillante, en agitant le mélange et en renouvelant l'eau aussi longtemps qu'elle se colore en pourpre ; on le laisse alors solidifier, et on le distille seul deux ou trois fois.

Cette substance, récemment préparée, se présente en masse cristalline demi-transparente et presque incolore. Son odeur est désagréable et persistante. Abandonnée en vase clos à la température ordinaire, on la trouve, au bout d'un certain temps, sublimée en partie en très-petites aiguilles cristallines, qui restent attachées sur les parois du vase et sur les morceaux de la substance même.

Elle est presque insoluble dans l'eau à la température ordinaire, et se dissout à peine dans l'eau bouillante. Elle est, au contraire, très-soluble dans l'alcool, dans l'éther, dans les huiles grasses et volatiles, et dans la potasse caustique. L'ammoniaque la dissout aussi; la solution qui en résulte est jaune, et donne, par l'évaporation spontanée, des cristaux de la même couleur.

A la température de 58 degrés, elle fond en un liquide transparent qui, par la couleur et par l'aspect, ressemble à l'huile d'olive, et cristallise en se refroidissant. A 256 degrés, elle bout et se volatilise sans que la température s'élève davantage pendant toute la durée de la distillation. Vers la fin elle noircit un peu et laisse pour résidu une trace insignifiante de charbon. Sa vapeur s'allume facilement, et brûle avec une flamme verte sur les bords, en répandant des vapeurs d'acide chlorhydrique. On voit, par tous ces caractères, que la substance en question n'est autre chose que de l'acide chlorophénisique. Sa composition élémentaire conduit exactement à la formule de cet acide

$$HO + C^{12} H^2 Ch^3 O.$$

Voici le résultat que j'ai obtenu en faisant l'analyse de deux produits différents:

Premier produit.

0^{gr},2435 d'acide chlorophénisique ont donné 0,041 d'eau et 0,3195 d'acide carbonique.

0^{gr},271 du même acide ont donné 0,583 de chlorure d'argent.

Deuxième produit.

0^{gr},2595 d'acide chlorophénisique ont donné 0,0425 d'eau et 0,345 d'acide carbonique.

0^{gr},298 du même acide ont donné 0,6505 de chlorure d'argent.

Ces données, traduites en centièmes, conduisent à la

composition suivante :

	Expériences.		
	I.	II.	Calcul.
Carbone....	35,78	36,04	36,50
Hydrogène..	1,87	1,82	1,52
Chlore.....	53,07	53,85	53,86
Oxygène....	9,28	8,29	8,12

Constitution de la salicine.

Les expériences que je viens de rapporter me semblent établir d'une manière assez nette que les corps obtenus par le dédoublement de la salicine sous l'influence de la synaptase y existent tout formés. En remarquant que, dans toutes les réactions de la salicine, on voit toujours figurer les produits des métamorphoses du sucre et de la saligénine, on ne saurait se former une idée plus simple sur la composition de cette matière.

Il ne serait pas rationnel de comparer la décomposition de la salicine, en saligénine et en sucre, à celle de l'amygdaline. Ces deux phénomènes présentent des différences bien tranchées et n'ont de commun que la circonstance d'être produits, l'un et l'autre, par le même agent, la synaptase. L'amygdaline, en effet, qui, sous l'influence de cette matière, se dédouble en sucre, en essence d'amandes amères, en acide hydrocyanique, en acide formique et en eau, ne présente aucune réaction qui puisse autoriser à admettre que ces corps y préexistent. Il est bien possible, comme M. Dumas est disposé à le croire, que la réaction compliquée qu'on observe entre la synaptase et l'amygdaline ne soit que l'effet final d'une succession rapide de réactions simples. Les produits mentionnés dériveraient, dans ce cas, de la destruction d'autres corps d'une composition plus complexe, et qui seraient les véritables principes constituants de l'amygdaline. Ceux-ci, décomposés par la synaptase à l'instant même où ils sont mis en liberté, échapperaient à l'observation.

Quoi qu'il en soit de la constitution de l'amygdaline, on pourra difficilement mettre en doute que la salicine renferme du sucre combiné, ou plutôt copulé avec la saligénine.

Or, les produits nombreux qui résultent de sa décomposition sont identiques avec ceux que le sucre et la saligénine à l'état libre fournissent, lorsqu'on les soumet aux mêmes réactions. Ainsi les métamorphoses si variées de la salicine peuvent être prévues d'après celles de ses principes constituants.

Afin qu'on puisse mieux apprécier ce fait fondamental de son histoire, j'ai réuni dans le cadre suivant les réactions de la saligénine, du sucre et de la salicine.

Les produits qui y sont inscrits sur la même ligne horizontale dérivent de l'action décomposante du même réactif.

Réactifs employés.	Produits de la saligénine.	Produits du sucre de raisin.	Produits de la salicine.
Acide chromique.	Hydrure de salycile.	Acides formique et carbonique.	Hydrure de salycile, acid formique et acide carbonique.
Acide sulfurique et bioxyde de manganèse.	Acide formique et carbonique.	Acides formique et carbonique.	Acides formique et carbonique.
Acide nitrique concentré.	Acide carbazotique	Acide oxalique.	Acide carbazotique et acid oxalique.
Potasse en fusion.	Acide salycilique.	Acide oxalique.	Acide salycilique et acid oxalique.
Acides dilués.	Salirétine.	Sucre de raisin.	Salirétine et sucre de raisin.
Acide sulfur. concentré.	Rutiline.	Sucre de raisin.	Rutiline et sucre de raisin

Dans l'état actuel de la science, nous ignorons quelle est la constitution intime du plus grand nombre des corps organiques, et c'est pour cette raison que leur histoire nous semble obscure et plusieurs de leurs métamorphoses

incompréhensibles. Mais quand aux résultats bruts des analyses nous pourrons substituer des formules rationnelles, il nous sera facile de préciser quelles seront les transformations qu'une substance organique pourra subir; tout comme en chimie minérale, on peut prévoir presque toutes les réactions d'un sel en connaissant seulement l'acide et la base dont il est composé.

La formule de la salicine découle comme une conséquence nécessaire des idées que je viens de poser. En effet, elle renferme:

Sucre.....	$C^{12}H^{10}O^{10}$ (*)
Saligénine....	$C^{14}H^{8}O^{4}$
Salicine.....	$C^{26}H^{18}O^{14}$

En calculant mes anciennes analyses d'après le nouveau poids atomique du carbone, j'arrive à des résultats qui coïncident avec la composition calculée d'après la formule admise ci-dessus, ainsi qu'on peut s'en convaincre par la comparaison suivante:

	Expériences.				
	I.	II.	III.	IV.	Calcul.
Carbone....	54,87	54,24	54,73	54,48	54,55
Hydrogène..	6,36	6,39	6,43	6,31	6,29
Oxygène ...	38,77	39,37	38,84	39,21	39,16

Quoique l'accord soit aussi satisfaisant qu'on peut le désirer, j'ai fait deux autres analyses de salicine en terminant la combustion dans un courant de gaz oxygène. La salicine que j'ai employée avait été purifiée par moi-même avec beaucoup de soin. Je me suis attaché à déterminer le

(*) Ne connaissant pas encore quelle est la composition de la saligénine combinée, je représente provisoirement cette substance par la même formule qu'elle possède à l'état libre, afin d'éviter toute espèce d'hypothèse gratuite. En retranchant de la formule de la salicine les éléments de la saligénine, il reste $C^{12}H^{10}O^{10}$. Si j'adopte pour le sucre cette dernière formule, c'est seulement pour satisfaire aux exigences de l'équation, et sans prétendre préciser l'état d'hydratation de cette matière dans la salicine et dans les autres composés que je décrirai dans la suite de ce Mémoire.

carbone avec la plus grande précision, sans tenir compte de l'hydrogène.

Voici les données de ces expériences :

I. $0^{gr},353$ de salicine employée ont donné 0,705 d'acide carbonique.

II. $0^{gr},350$ de salicine employée ont donné 0,697 d'acide carbonique.

	I.	II
Carbone....	54,46	54,55

D'un autre côté, les analyses qui ont été faites par MM. Erdman et Marchand, Mulder, Liebig, ont donné les mêmes résultats que les miennes. Toute discussion ultérieure sur ce point serait, par conséquent, tout à fait inutile.

Action du chlore sur la salicine.

Quand on expose la salicine cristallisée à l'action du chlore gazeux, on obtient une matière rouge, résineuse, de la consistance de la térébenthine ordinaire; et en même temps il se dégage des vapeurs abondantes d'acide chlorhydrique.

Si, au lieu d'opérer sur la salicine à l'état sec, on fait passer un courant de chlore dans une bouillie composée de 4 parties d'eau environ et de 1 partie de salicine bien pulvérisée, la matière s'y dissout peu à peu, la liqueur devient d'un jaune orangé, et acide par suite de l'acide chlorhydrique résultant de la réaction. Au bout d'un certain temps, la solution se trouble, et il se forme un précipité cristallin et nacré dont la quantité augmente rapidement, en sorte que le chlore ne passe qu'avec beaucoup de difficultés à travers le mélange ainsi épaissi. Le corps cristallisé qui prend naissance constitue le premier produit de l'action du chlore sur la salicine. Dorénavant je l'appellerai *chlorosalicine*.

Pour obtenir cette matière à l'état pur, on la sépare de la liqueur acide en l'exprimant dans un linge, on lave le résidu avec un peu d'eau distillée et on le dessèche entre des doubles de papier. Pour débarrasser le produit brut d'un

peu de matière résineuse qu'il contient et qui entrave la cristallisation, on l'agite deux ou trois fois avec l'éther et on dissout la matière dans l'eau bouillante pour la faire cristalliser. Par le refroidissement de la liqueur, il se sépare de la chlorosalicine en beaux cristaux blancs et soyeux.

On pourrait aussi purifier le produit brut par un procédé plus économique, en le dissolvant dans de l'eau chaude faiblement alcalisée avec un peu d'ammoniaque et le faisant cristalliser; mais alors la solution se colore fortement en brun rougeâtre, et le produit lui-même est un peu coloré, du moins après les premières cristallisations.

La chlorosalicine cristallise en longues aiguilles soyeuses et très-légères; elle se dissout dans l'eau et dans l'alcool, mais elle est insoluble dans l'éther. Chauffée, elle perd d'abord son eau de cristallisation, elle fond ensuite en un liquide transparent et incolore, enfin se décompose en dégageant des vapeurs d'acide chlorhydrique et en laissant un résidu abondant de charbon boursouflé. Sa saveur est amère comme celle de la salicine et n'a pas d'odeur quand elle est pure. La synaptase, mise en contact avec la chlorosalicine, la décompose rapidement. Le liquide bleuit les persels de fer ; enfin, dans cette occasion, on voit reparaître tous les phénomènes qui se manifestent lors de la conversion de la salicine en sucre et en saligénine. Le sucre de raisin et la chlorosaligénine sont les seuls produits qui en résultent, et pour séparer ces deux corps, on suit exactement la même méthode que j'ai indiquée en parlant de la décomposition de la salicine.

L'acide sulfurique concentré dissout la chlorosalicine en lui communiquant une teinture rougeâtre. Les acides dilués la décomposent complétement à l'aide de la chaleur : il se forme une substance résineuse jaune qui se précipite, et du sucre de raisin qui reste dissous dans la liqueur. Pour séparer celui-ci, on procède de la manière suivante :

Après avoir traité la chlorosalicine par de l'acide chlorhydrique étendu, on décante le liquide de la matière résineuse, on le sature avec du carbonate de plomb, on filtre et l'on évapore à sec la liqueur filtrée dans un bain-marie.

On reprend par l'alcool le résidu de l'évaporation pour en séparer le chlorure de plomb, on évapore la solution alcoolique à consistance sirupeuse et l'on abandonne le résidu à lui-même pour le faire cristalliser. Au bout de quelques jours, il se prend en une masse blanche et cristalline ayant tous les caractères du sucre de raisin.

La matière résineuse qui se produit en traitant la chlorosalicine par les acides résulte de l'action que ceux-ci exercent sur la chlorosaligénine. On verra par la suite que cette dernière substance, à l'état libre, jouit à un haut degré de la propriété de se changer en résine sous l'influence des acides.

Les considérations que j'ai développées en parlant de la salicine, pouvant s'appliquer à la chlorosalicine, prouvent que cette dernière est constituée d'une manière analogue et doit être regardée comme une combinaison de sucre et de chlorosaligénine. La chlorosalicine anhydre doit contenir, par conséquent,

Sucre..	$C^{12}H^{10}O^{10}$
Chlorosaligénine..	$C^{14}H^{7}O^{4}Ch$
Chlorosalicine....	$C^{26}H^{17}O^{14}Ch$

Dans la matière cristallisée il y a, en outre, 4 équivalents d'eau qui se dégagent à la température de 100 degrés. En effet, $1^{gr},0545$ de cette substance chauffée pendant longtemps entre 100 et 110 degrés dans un courant d'air sec, ont éprouvé une perte de $0^{gr},107$ qui correspond à 10,14 d'eau pour 100. La quantité calculée d'après la formule

$$C^{26}H^{17}O^{14}Ch + 4Aq$$

serait 10,10. D'autre part :

I. $0^{gr},5195$ de chlorosalicine cristallisée ont produit $0,285$ d'eau et $0,828$ d'acide carbonique.

II. $0^{gr},3155$ de chlorosalicine cristallisée ont produit 0,176 d'eau et 0,505 d'acide carbonique.

III. $0^{gr},9855$ de chlorosalicine cristallisée ont produit 0,3975 de chlorure d'argent.

D'où l'on tire pour 100 parties :

	Expériences.		
	I.	II.	Calcul.
Carbone....	43,46	43,65	43,76
Hydrogène..	6,09	6,20	5,89
Oxygène....	40,49	40,19	40,39
Chlore.....	9,96	9,96	9,96

Bichlorosalicine.

Cette substance ressemble beaucoup à la matière précédente, tant par ses caractères que par son mode de préparation. Elle diffère de la salicine en ce que 2 équivalents de chlore y remplacent 2 équivalents d'hydrogène; c'est pour cette raison que je lui ai donné le nom de *bichlorosalicine*.

On obtient cette matière en exposant à l'action du chlore le corps précédent réduit en poudre et délayé dans l'eau, ou bien en épuisant l'action du chlore sur la salicine elle-même. Le produit brut est jaune et possède une odeur désagréable. Pour le purifier, on le traite d'abord par l'éther et on le fait cristalliser en le dissolvant dans l'eau bouillante.

La bichlorosalicine pure se présente en longues aiguilles soyeuses et blanches comme de la neige. Elle est inodore, à peine soluble dans l'eau froide, peu soluble dans l'eau bouillante, assez dans l'alcool, mais presque insoluble dans l'éther. Sa saveur est légèrement amère; si l'on chauffe la bichlorosalicine à la température de 100 degrés, elle abandonne toute l'eau de cristallisation qu'elle renferme, c'est-à-dire 2 équivalents. A une température plus élevée, elle fond en un liquide transparent, qui étant refroidi, se fige en une masse vitreuse non cristalline. A une température plus éle-

vée encore, elle se décompose en produisant des vapeurs inflammables et en laissant un résidu charbonneux. A la distillation, elle donne une liqueur acide et une huile colorée qui se dépose au fond. Le liquide colore en violet les sels de peroxyde de fer, et quand on l'agite avec de l'éther, celui-ci en extrait un peu de chlorure de salycile. La bichlorosalicine étant composée de sucre et de bichlorosaligénine, comme je le ferai voir sous peu, donne en se décomposant les produits qui résultent de la destruction de ces mêmes matières. En effet, si l'on retranche 1 équivalent d'acide chlorhydrique de la formule de la bichlorosaligénine

$$C^{14}H^{6}Ch^{2}O^{4},$$

le résidu $C^{14}H^{5}O^{4}Ch$ représente exactement la composition du chlorure de salycile. Cette circonstance semble indiquer que, par la distillation, on peut décomposer la bichlorosaligénine en chlorure de salycile et en acide chlorhydrique. La solution aqueuse de la bichlorosalicine n'est pas altérée par les nitrates d'argent, par les sels de mercure, de plomb, de cuivre, de baryte, de chaux, etc. Elle n'a pas d'action sur les papiers réactifs et ne colore pas le sesquichlorure de fer. L'acide sulfurique concentré dissout la bichlorosalicine sans se colorer. Les acides étendus, chauffés avec cette matière, la transforment en une résine de couleur rougeâtre et en sucre de raisin, qui reste dissous dans l'eau et que l'on peut séparer par la méthode que j'ai décrite ailleurs.

Quand on met de la bichlorosalicine réduite en poudre dans une solution aqueuse de synaptase, au bout de quelque temps on observe des phénomènes en tout semblables à ceux que la salicine et la chlorosalicine présentent dans les mêmes circonstances. La bichlorosalicine se décompose en se transformant en sucre et en bichlorosaligénine. En effet, si l'on essaye la solution par le perchlorure de fer, elle prend une belle couleur bleu foncé tout à fait semblable à celle qui est produite par la saligénine. Toutefois la production

de la bichlorosaligénine est, dans ce cas, très-bornée, et probablement s'arrête dès que la solution en est saturée. Cette substance étant à peine soluble dans l'eau à la température ordinaire, la quantité qui s'en produit par ce moyen est très-minime.

Les dissolutions alcalines n'altèrent pas la bichlorosalicine, mais elles augmentent beaucoup sa solubilité. En neutralisant l'alcali par un acide, la substance se sépare à l'état cristallisé.

La bichlorosalicine anhydre renferme :

Sucre.....	$C^{12}H^{10}O^{10}$
Bichlorosaligénine..	$C^{14}H^{6}O^{4}Ch^{2}$
Bichlorosalicine....	$C^{26}H^{16}O^{14}Ch^{2}$

et à l'état cristallisé,

$$C^{26}H^{16}O^{14}Ch^{2} + 2Aq.$$

Les résultats des analyses s'accordent avec les nombres fournis par le calcul.

I. $0^{gr},303$ de bichlorosalicine ont produit 0,139 d'eau et 0,463 d'acide carbonique.

II. $0^{gr},414$ de bichlorosalicine ont produit 0,191 d'eau et 0,632 d'acide carbonique.

III. $0^{gr},481$ de bichlorosalicine ont produit 0,3695 de chlorure d'argent.

D'où l'on tire la composition suivante :

	Expériences.		
	I.	II.	Calcul.
Carbone....	41,67	41,63	41,93
Hydrogène..	5,09	5,12	4,84
Chlore.....	18,95	18,95	18,82
Oxygène....	34,29	34,30	34,41

Pour l'eau, j'ai obtenu 4,95 et 5,04 pour 100 dans deux expériences différentes; le calcul donnerait 4,84.

Le chlore n'a pas d'action sur la bichlorosalicine délayée dans l'eau, du moins à la température ordinaire; mais si l'on chauffe le mélange, la bichlorosalicine se dissout d'abord;

mais à une certaine époque de l'opération, il se précipite un corps résineux de couleur rouge. Anciennement j'avais regardé cette matière comme un produit d'une chloruration ultérieure, mais j'ai reconnu plus tard qu'il dérive tout simplement de la décomposition de la bichlorosalicine sous l'influence de l'acide chlorhydrique libre qui se forme pendant la réaction. On obtient, en effet, un corps tout à fait semblable à celui-là en chauffant la bichlorosalicine dans une solution d'acide chlorhydrique ou de tout autre acide.

Perchlorosalicine.

Pour obtenir ce composé on fait passer du chlore dans un mélange de bichlorosalicine et d'eau, qu'on chauffe pendant toute la durée de l'opération, mais il faut en même temps préserver le produit de l'action décomposante de l'acide chlorhydrique. Pour remplir ces deux conditions, on dissout de la bichlorosalicine dans de l'eau chauffée à 80 degrés environ, on met dans la solution des morceaux de marbre et l'on y fait passer un courant de chlore, en prenant la précaution d'entretenir le liquide toujours à la même température. Le chlore est absorbé, et l'acide chlorhydrique aussitôt produit est neutralisé par le marbre; enfin, il se précipite de la perchlorosalicine impure à l'état de poudre jaune et cristalline.

Pour purifier le produit brut de l'opération précédente, après l'avoir agité deux ou trois fois avec l'éther, on le fait cristalliser en le dissolvant à chaud dans l'alcool faible. La perchlorosalicine ainsi obtenue se présente en petites aiguilles de couleur jaunâtre qui, par des cristallisations répétées, finiraient probablement par devenir tout à fait blanches. La perchlorosalicine est presque tout à fait insoluble dans l'eau froide et se dissout très-peu dans l'eau bouillante. Son meilleur dissolvant est l'alcool faible. Sa saveur est amère; elle n'a pas d'odeur quand elle est pure.

Chauffée à 100 degrés, elle perd 2 équivalents d'eau de

cristallisation; à une température plus élevée, elle fond, enfin se décompose.

La composition de cette matière desséchée conduit à une formule qui représente celle de la salicine, dans laquelle 3 équivalents de chlore ont remplacé 3 équivalents d'hydrogène. On peut, par conséquent, la regarder comme une combinaison de sucre de raisin et de perchlorosaligénine.

La perchlorosalicine cristallisée renferme, en outre, 2 équivalents d'eau qui se dégagent à la température de 100 degrés. On peut donc établir sa formule de la manière suivante :

Sucre.....	$C^{12}H^{10}O^{10}$
Perchlorosaligénine.....	$C^{14}H^{5}O^{4}Ch^{3}+2Aq$
Perchlorosalicine cristallisée.	$C^{26}H^{15}O^{14}Ch^{3}+2Aq$

Les analyses et le calcul conduisent au même résultat.

I. 0gr,366 de perchlorosalicine ont donné 0,145 d'eau et 0,514 d'acide carbonique.

II. 0gr,180 de perchlorosalicine ont donné 0,070 d'eau et 0,253 d'acide carbonique.

III. 0gr,287 de perchlorosalicine ont donné 0,302 de chlorure d'argent.

Ou bien pour 100 parties de matière,

	Expériences.		
	I.	II.	Calcul.
Carbone...	38,29	38,00	38,29
Hydrogène..	4,40	4,32	4,17
Oxygène....	31,31	31,68	31,41
Chlore	26,00	26,00	26,13

Pour déterminer la quantité d'eau, en chauffant de la perchlorosalicine à la température de 100 degrés dans un courant d'air sec, j'ai trouvé qu'elle perd 4,48 pour 100. En admettant que cette perte corresponde à 2 équivalents d'eau, elle devrait être de 4,42 d'après le calcul.

Après avoir établi ainsi sa composition élémentaire, j'ai cherché si elle se décomposerait, au moyen de la synaptase, d'une manière analogue à celle des composés précédents.

En effet, ayant délayé de la perchlorosalicine dans une dissolution de synaptase, j'ai trouvé qu'au bout d'un certain temps, le liquide mis en contact avec du perchlorure de fer produisait la couleur caractéristique de ces décompositions. Il m'a été impossible de pousser plus loin cet examen, car la quantité de perchlorosaligénine mise en liberté est très-petite.

Dans mon ancien travail sur la salicine, en soumettant cette substance à l'action du chlore, j'avais obtenu un produit cristallin, mais à l'état impur; aussi je l'ai décrit dans mon Mémoire (1) comme une matière jaune et nacrée composée de cristaux microscopiques, ayant une odeur désagréable toute particulière et une saveur poivrée. La bichlorosalicine brute possède, en effet, tous ces caractères, et ne produit des cristaux nets et incolores qu'après avoir été purifiée par l'éther ou par l'ammoniaque. Il existe une telle différence entre le produit brut et celui qu'on a dépouillé de la matière résinoïde au moyen de l'éther, qu'on croirait avoir à faire à deux corps tout à fait différents.

Mes anciens résultats s'écartent beaucoup de la composition que je viens de trouver pour les produits chlorés de la salicine; aussi est-il possible que j'aie analysé un mélange de plusieurs corps différents. Cependant, en calculant les anciennes données sur le nouveau poids atomique du carbone, j'arrive à une formule assez remarquable, qui représente un composé intermédiaire entre la bichlorosalicine et la perchlorosalicine. On pourrait, par conséquent, admettre que ces deux matières se combinent équivalent à équivalent pour donner naissance au corps en question; on aurait alors

Bichlorosalicine.....	$C^{26}H^{16}Ch^{2}O^{14}$
Perchlorosalicine.....	$C^{26}H^{15}Ch^{3}O^{14}$
Composé intermédiaire.	$C^{52}H^{31}Ch^{5}O^{28}$

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. LXIX, p. 323.

Les analyses ont donné en moyenne :

	Expérience.	Calcul.
Carbone...	42,08	41,91
Hydrogène.	4,31	4,16
Chlore....	22,97	23,84
Oxygène...	30,64	30,09

Chlorosaligénine.

On parvient à se procurer ce corps très-facilement en traitant la chlorosalicine par le même procédé qu'on suit pour préparer la saligénine, au moyen de la salicine. En faisant cristalliser le produit dans l'eau chaude, on obtient la chlorosaligénine en tables rhomboïdales très-belles et tout à fait incolores.

Ce corps présente une telle ressemblance avec la saligénine, qu'on ne saurait distinguer ces deux matières à leur aspect extérieur. Très-probablement encore, elles sont isomorphes. A l'instar de la saligénine, elle se dissout dans l'eau, dans l'alcool et dans l'éther, bleuit les persels de fer, et se change en résine sous l'influence des acides. Cependant l'acide sulfurique concentré, mis en contact avec la chorosaligénine, lui communique une couleur verte très-belle et très-intense, tandis qu'avec la saligénine ce même acide se colore en rouge. C'est la seule réaction par laquelle ces matières diffèrent; mais elle est très-caractéristique, et ne permet pas de les confondre.

La chlorosaligénine dérive de la salygénine par la substitution de 1 équivalent de chlore à 1 équivalent d'hydrogène. Sa formule est, par conséquent,

$$C^{14}H^{7}ClO^{4}.$$

Pour l'analyse, j'ai obtenu les résultats que voici :

	I.	II.	
Chlorosaligénine...	0,370	0,3815	0,402
Eau.....	0,155	0,1595	"
Acide carbonique...	0,7165	0,737	"
Chlorure d'argent..	"	"	0,364

Ce qui fait sur 100 parties :

	Expériences.		
	I.	II.	Calcul.
Carbone.....	52,81	52,68	53,16
Hydrogène...	4,64	4,64	4,43
Chlore.....	22,34	22,34	22,15
Oxygène.....	20,21	20,88	20,26

Quant à la bichlorosaligénine, la quantité qui s'en produit par la réaction de la synaptase sur la bichlorosalicine est si petite, que je n'ai pas réussi à m'en procurer assez pour en faire l'analyse. Du reste, la composition de la bichlorosalicine, et les produits qu'elle donne en se décomposant, ne laissent pas de doutes sur sa véritable formule, qui doit être

$$C^{14} H^{6} Ch^{2} O^{4}$$

C'est la saligénine, où 2 équivalents de chlore ont pris place de 2 équivalents d'hydrogène.

Les difficultés dont je viens de rendre compte sont encore plus grandes à l'égard de la perchlorosaligénine, car la perchlorosalicine qui sert à la produire, étant presque insoluble dans l'eau froide, ne se décompose qu'avec une extrême difficulté au contact de la synaptase.

Je n'ai pas encore examiné si l'on pouvait obtenir ces deux matières par d'autres procédés.

En partant de la composition de la perchlorosalicine, on peut représenter celle de la perchlorosaligénine par la formule

$$C^{14} H^{5} Ch^{3} O^{4}.$$

Tout ceci démontre, d'une manière assez satisfaisante, qu'en soumettant de la salicine à l'action du chlore, elle se transforme successivement en trois produits, qui prennent naissance par la substitution du chlore à l'hydrogène. Cet échange se fait entre le chlore et l'hydrogène de la saligénine, tandis que le sucre demeure étranger à cette réaction. Il me semble prouvé aussi que les trois corps qui en dérivent ont une constitution semblable à celle de la

salicine, et que la chlorosaligénine, la bichlorosaligénine et la perchlorosaligénine, quoique renfermant du chlore à la place de l'hydrogène, jouent à l'égard du sucre le même rôle que la saligénine. En effet, la salicine et le produit chloré qui en dérive ont une composition analogue, et se comportent de la même manière sous l'influence des acides et de la synaptase.

D'un autre côté, la saligénine et les produits chlorés qui en dérivent ont tous la propriété de se changer en résine au contact des acides. Il est très-probable que ces matières résineuses, qui se ressemblent tant par leur caractère, sont des composés du même type, ayant avec la salirétine les mêmes relations qui existent entre la saligénine et la chlorosaligénine, la bichlorosaligénine, la perchlorosaligénine. Dans ce cas, il serait convenable de les désigner par les noms de *chlorosalirétine, bichlorosalirétine, perchlorosalirétine.*

Action de l'acide nitrique sur la salicine.

On sait que, lorsqu'on chauffe de la salicine avec de l'acide nitrique concentré, il s'établit bientôt une réaction très-vive avec dégagement de bioxyde d'azote et d'acide carbonique. En même temps la salicine tout entière se transforme en acide carbazotique et en acide oxalique.

Toutefois, avant d'atteindre cette dernière limite de sa décomposition, la salicine passe par une série de métamorphoses successives dont on peut saisir les différentes phases et expliquer la nature. Les produits qui en dérivent diffèrent suivant la concentration de l'acide dont on fait usage et suivant la température.

Lorsqu'on dissout de l'acide nitrique très-faible (de 15 à 20 degrés Baumé), et qu'on abandonne le mélange, dans un vase ouvert, à la température ordinaire, la solution devient jaune, et, au bout de quelque temps, elle dépose un nouveau corps cristallisable que j'appelle *hélicine*. Cette ma-

tière est neutre, et ne contient pas d'azote en combinaison.

En traitant la salicine par l'acide nitrique à 24 degrés Baumé, on obtient un autre corps cristallisé contenant de l'azote, doué de réactions acides et ayant la plus grande ressemblance avec l'acide nitrosalycilique. Provisoirement, je lui donne le nom d'*acide anilotique*.

En variant la concentration de l'acide, ou bien la température, on obtient des corps très-différents, parmi lesquels l'acide nitrosalycilique, et enfin de l'acide carbazotique.

Je reviendrai sur ces matières dans un autre Mémoire.

Hélicine.

Ce corps, ainsi que je l'ai déjà fait remarquer, est le premier produit qui se forme par la réaction de l'acide nitrique faible sur la salicine. L'ensemble de ses caractères, et surtout la propriété qu'il possède de se changer en hydrure de salycile et en sucre de raisin dans une foule de circonstances, suffisent pour qu'on ne puisse le confondre avec d'autres matières organiques connues.

Pour le préparer, on peut employer la méthode suivante : on mêle 1 partie de salicine en poudre fine avec 10 parties d'acide nitrique à 20 degrés Baumé, on agite le mélange de temps en temps, et on l'abandonne à lui-même dans un vase ouvert. Ordinairement la solution n'est complète qu'au bout de vingt-quatre heures. Le liquide qui en résulte est jaune, et répand une odeur aromatique d'hydrure de salycile. Presqu'en même temps il commence à déposer des cristaux d'hélicine, dont la quantité augmente rapidement. Au bout de quelques heures, tout le liquide se prend en une bouillie cristalline. Pour séparer les cristaux de l'eau mère, on les exprime fortement sur une toile serrée, et on les lave avec un peu d'eau distillée. La salicine donne, terme moyen, les deux tiers de son poids d'hélicine. Le produit ainsi préparé est presque toujours souillé par quelques traces d'acide anilotique. Pour l'en débarrasser, il suffit de

traiter les cristaux par l'éther, et de dissoudre le résidu dans l'eau bouillante pour le faire cristalliser. Quand l'hélicine est pure, sa solution aqueuse ne doit pas altérer la couleur du sesquichlorure de fer; si, au contraire, elle contient une trace, même insignifiante, d'acide anilotique, le sesquichlorure de fer lui communique une couleur rouge de sang.

Pendant la transformation de la salicine en hélicine, il n'y a pas dégagement sensible de gaz. L'eau mère possède une odeur aromatique d'hydrure de salycile. En neutralisant avec quelques fragments de marbre l'acide nitrique libre qu'elle contient et en distillant la liqueur, on obtient dans le récipient une eau chargée d'hydrure et possédant toutes les propriétés d'une solution de ce corps.

Je me suis assuré, par l'expérience directe, que cette production d'hydrure est indépendante de la transformation de la salicine en hélicine.

Elle est due, sans aucun doute, à l'action secondaire que l'acide nitrique exerce sur l'hélicine après sa formation. En effet, ayant dissous de l'hélicine parfaitement pure dans l'acide nitrique à 20 degrés Baumé, j'ai trouvé le lendemain que la solution renfermait une grande quantité d'hydrure provenant de la décomposition de l'hélicine. En faisant usage d'acide nitrique à 13 degrés, j'ai obtenu le même résultat.

L'hélicine est un corps indifférent qui ne se combine pas avec les bases et n'altère pas les couleurs organiques. A l'état pur, elle cristallise en petites aiguilles blanches et très-fines réunies en faisceaux ou bien en petites masses rayonnées. Elle n'a pas d'odeur. Sa saveur est légèrement amère et ressemble beaucoup à celle de la salicine.

L'hélicine est très-peu soluble dans l'eau froide. A la température de + 8 degrés, elle exige 64 parties d'eau environ pour s'y dissoudre. Elle est, au contraire, très-soluble dans l'eau bouillante, en sorte qu'une solution concentrée et chaude se prend en une masse tout à fait solide par le

refroidissement. L'alcool ordinaire la dissout mieux que l'eau, mais elle est tout à fait insoluble dans l'éther.

Sa solution aqueuse ne s'altère pas par une ébullition longtemps prolongée. Elle n'a pas d'action sur le sesquichlorure de fer, sur le nitrate d'argent, sur le nitrate, acétate et sous-acétate de plomb, sur le chlorure de barium, de calcium, de mercure, sur les sels de cuivre, de zinc, etc.

Chauffée à la température de 100 degrés, l'hélicine laisse échapper son eau de cristallisation. A 175 degrés environ, elle fond en produisant un liquide transparent de la couleur et de la consistance de l'huile d'olives ordinaire. Par le refroidissement, ce liquide se fige en une masse blanche et cristalline. Mais si l'on chauffe la matière fondue dans un bain d'huile pendant quelque temps, il se dégage des vapeurs d'eau mêlées d'hydrure de salycile; en même temps, sa fusibilité augmente de plus en plus. Enfin, en prolongeant davantage l'action de la chaleur, la matière refuse de cristalliser et reste à l'état liquide, même à la température ordinaire. Dans cet état, si on l'abandonne à elle-même, elle finit par se solidifier en se transformant en une espèce de résine jaune et translucide.

Dans ce nouvel état, elle ne présente aucun indice de cristallisation.

L'eau et l'alcool, même bouillants, n'en dissolvent que des traces. Chauffée avec une solution de potasse, elle se comporte comme l'hélicine cristallisée, et se dédouble en sucre et en hydrure de salycile. Lorsqu'on la fait bouillir avec de l'acide chlorhydrique très-dilué, elle se décompose en partie en dégageant des vapeurs d'hydrure de salycile; mais la majeure partie s'y dissout, et par le refroidissement de la solution la substance reparaît à l'état cristallisé et douée de tous les caractères de l'hélicine. Soumise à la distillation, elle donne beaucoup d'hydrure

de salycile et laisse un résidu de charbon boursouflé et d'apparence métallique.

La potasse et la soude, à la température ordinaire, n'exercent sur l'hélicine d'autre action qu'un accroissement de solubilité. En chauffant le mélange, il se colore en jaune par la production du salycilure de potassium, et toute la matière se trouve alors décomposée. Si l'on verse un acide dans la liqueur, celle-ci se décolore à l'instant même en laissant précipiter une grande quantité d'hydrure reconnaissable à son odeur, à sa réaction sur le perchlorure de fer et à ses autres propriétés. La baryte et la chaux se comportent comme la potasse. L'ammoniaque et les carbonates alcalins sont des agents beaucoup moins énergiques.

Quand on met de l'acide sulfurique concentré en contact avec les cristaux d'hélicine, ils prennent d'abord une couleur jaune orangée et finissent par se dissoudre. La solution qui en résulte est jaune, l'eau la décolore en précipitant de l'hydrure. Les acides énergiques, tels que l'acide sulfurique ou chlorhydrique, même étendus de beaucoup d'eau, décomposent l'hélicine à l'aide de l'ébullition, en sucre qui reste dissous, et en hydrure de salycile qui se dégage avec la vapeur d'eau. En neutralisant la liqueur acide par du carbonate de plomb, évaporant à sec, reprenant le résidu par l'alcool, et évaporant de nouveau, on en retire du sucre de raisin parfaitement blanc. Les acides oxalique, citrique, tartrique, décomposent aussi l'hélicine; mais leur action est toujours lente et incomplète.

L'hélicine se décompose très-rapidement sous l'influence de la synaptase; aussi vient-on à dissoudre les deux substances dans l'eau, l'odeur aromatique de l'hydrure se fait sentir sur-le-champ. Une goutte de perchlorure de fer versée dans le liquide le colore immédiatement en violet. Si l'on distille la solution après quelques heures de contact, on en retire tout l'hydrure que l'hélicine pouvait fournir.

En séparant la liqueur qui reste de la synaptase coagulée et en l'évaporant au bain-marie, on obtient du sucre de raisin pour résidu. Il ne se forme pas d'autres produits dans cette réaction, et elle s'opère aussi bien en vases clos qu'au contact de l'air.

L'hélicine se décompose aussi sous l'influence de la levure de bière. Il est très-probable que, dans ce cas, l'action décomposante de la levure, s'étendant jusqu'au sucre qui provient de la réaction, lui fait éprouver une véritable fermentation alcoolique. Du moins, on observe qu'après quelques heures de contact le mélange renferme de l'hydrure de salycile en solution, et quand on l'agite, il mousse en laissant échapper un corps gazeux.

Je décrirai à part l'action que le chlore et le brome exercent sur cette matière.

D'après tout ce que je viens de dire sur le mode de formation de l'hélicine et sur la nature des produits qu'elle donne en se décomposant, il faut en conclure qu'elle est une combinaison de sucre et d'hydrure de salycile. C'est, du reste, la conséquence nécessaire de la formule rationnelle de la salicine telle que nous l'avons admise. Les altérations que l'hélicine éprouve sous l'influence des corps halogènes, et dont je vais bientôt rendre compte, en fournissent une autre preuve irrécusable.

Lorsqu'on soumet la salicine à l'action d'un corps oxydant énergique, la saligénine qu'elle renferme se convertit en hydrure de salycile, tandis que le sucre se transforme en acide carbonique et en acide formique. Si, au contraire, le corps oxydant dont on fait usage est assez énergique pour transformer la saligénine en hydrure, mais pas assez pour attaquer le sucre, l'hydrure, au lieu de se dégager, se combine alors avec le sucre qu'il rencontre à l'état naissant pour former l'hélicine. Ces considérations, qui découlent comme une conséquence nécessaire du système d'idées que j'ai adopté dans le cours de ce Mémoire, expliquent d'une

manière heureuse les réactions de l'hélicine. Elle renferme :

Sucre.....	$C^{12}H^{10}O^{10}$
Hydrure de salycile.	$C^{14}H^{6}O^{4}$
Hélicine.....	$C^{26}H^{16}O^{14}$

L'hélicine cristallisée a pour formule

$$2C^{26}H^{16}O^{14}+3Aq=C^{52}H^{38}O^{31}.$$

L'analyse élémentaire conduit aux mêmes résultats, comme on peut en juger d'après les données suivantes :

	I.	II.	III.
Hélicine.....	0,358	0,236	0,2845
Eau.....	0,1925	0,1305	0,155
Acide carbonique...	0,687	0,4535	0,546

	Expériences.			
	I.	II.	III.	Calcul.
Carbone....	52,33	52,40	52,34	52,44
Hydrogène..	5,95	6,09	6,04	5,88
Oxygène....	41,72	41,51	41,62	41,68

J'ai déjà fait observer que, quand on chauffe à 100 degrés de l'hélicine cristallisée, il se dégage de l'eau.

Pour savoir si la perte que la matière éprouve dans cette circonstance correspond à la quantité d'eau indiquée par la formule, j'ai desséché des quantités connues d'hélicine dans un courant d'air sec, et j'ai déterminé la perte de poids.

1^{gr},7375 d'hélicine ont perdu 0^{gr},0775 entre 100 et 110 degrés.

1^{gr},718 d'hélicine ont perdu 0^{gr},077 à la même température.

D'après ces deux expériences, l'hélicine contient 4,46 et 4,48 d'eau de cristallisation pour 100. La formule donne 4,54.

Hélicoïdine.

En préparant l'hélicine par la méthode indiquée, il m'est arrivé quelquefois, qu'en faisant usage d'un acide plus

étendu, pour éviter la formation de l'acide anilotique, au lieu d'hélicine j'ai obtenu une matière qui lui ressemble sous beaucoup de rapports, mais en diffère par certaines réactions.

Cette matière, qu'on pourrait appeler *hélicoïdine*, se produit très-facilement et en abondance en dissolvant de la salicine dans l'acide nitrique à 12 degrés Baumé. Au bout de quelques jours, on trouve l'hélicoïdine cristallisée en aiguilles qui ont beaucoup de ressemblance avec celles de l'hélicine. Pour la purifier, il suffit de la faire cristalliser dans l'eau bouillante, après en avoir soigneusement séparé tout l'acide nitrique adhérent par des lavages à l'eau froide.

Ce corps, sous l'influence de la synaptase, se décompose comme l'hélicine; mais, outre le sucre et l'hydrure de salycile, il produit de la saligénine. Ainsi, en dissolvant de l'hélicoïdine dans une solution de synaptase et en distillant le mélange, on en retire au bout de quelques heures un liquide très-chargé d'hydrure. Si l'on évapore au bain-marie le résidu de la distillation, il reste du sucre de raisin; cependant entre les cristaux de ce sucre on aperçoit des petites lames cristallines et très-resplendissantes. Ce même sucre, en contact avec l'acide sulfurique concentré, prend une teinte cramoisie très-prononcée. Enfin, traité par l'éther, il lui cède une assez grande quantité de saligénine.

La potasse agit de la même manière, sauf la différence dépendante de l'altération que le sucre éprouve sous l'influence de l'alcali.

L'action des acides est de la même nature : il en résulte de l'hydrure de salicyle, du sucre et de la salirétine.

Ce sont les seules différences qu'on remarque entre l'hélicoïdine et l'hélicine. Pour tout le reste, ces deux matières se ressemblent dans tous leurs caractères, ce qui me dispense d'en faire une description plus détaillée.

L'hélicoïdine provient d'une oxydation incomplète de la salicine et doit être regardée comme une combinaison de

sucre avec la saligénine et l'hydrure de salycile; elle renferme, en outre, 3 équivalents d'eau comme l'hélicine. Sa composition est donnée par les formules suivantes :

2 équivalents de sucre.....	$C^{24}H^{20}O^{20}$
1 équivalent d'hydrure de salycile.....	$C^{14}H^{6}O^{4}$
1 équivalent de saligénine.....	$C^{14}H^{8}O^{4}$
1 équivalent d'hélicoïdine anhydre.....	$C^{52}H^{34}O^{28}$

La matière cristallisée a pour formule

$$C^{52}H^{34}O^{28} + 3Aq = C^{52}H^{40}O^{31}.$$

L'analyse m'a donné les résultats que voici :

	I.	II.
Hélicoïdine.....	0,214	0,328
Eau.....	0,1215	0,1865
Acide carbonique..	0,410	0,6305

ou bien pour 100 parties :

	Expériences.		
	I.	II.	Calcul.
Carbone....	52,24	52,42	52,26
Hydrogène..	6,30	6,31	6,19
Oxygène....	41,46	41,27	41,55

Ces nombres se confondent avec ceux qu'on obtient par l'analyse de l'hélicine, surtout en ce qui concerne le carbone et l'oxygène; et je ne me croirais pas en droit d'en déduire une formule différente si celle-ci n'était exigée par la nature des produits qui résultent de sa décomposition. J'ai même regardé, pendant quelque temps, l'hélicoïdine comme un mélange accidentel d'hélicine avec un peu de salicine échappée à l'action décomposante de l'acide nitrique; mais je me suis bientôt aperçu que cette manière de voir ne satisfaisait pas aux exigences des faits que je viens de mentionner. Les alcalis, en effet, qui transforment l'hélicoïdine en saligénine, en hydrure de salycile et en sucre, ne pourraient pas effectuer une décomposition totale si la saligénine y était contenue à l'état de salicine; car on sait que cette dernière substance n'est pas dé-

composée par les alcalis. Pour m'en convaincre d'une manière directe, j'ai traité par une solution de potasse assez concentrée un mélange artificiel de salicine et d'hélicine. La réaction terminée, j'ai trouvé dans la liqueur les produits de la décomposition de l'hélicine; mais la salicine était restée intacte, et il ne m'a pas été possible de découvrir la moindre trace de saligénine.

Chlorohélicine.

On obtient ce singulier produit en agitant un mélange d'eau et d'hélicine parfaitement pure dans un flacon plein de gaz chlore. Le gaz est absorbé d'abord avec beaucoup d'avidité, et il se forme un peu d'acide chlorhydrique qui reste dissous dans la liqueur. On répète le même traitement une seconde fois, et ainsi de suite jusqu'à ce que le chlore cesse d'être absorbé. L'hélicine alors se gonfle et se transforme en une espèce de gelée transparente qui constitue la chlorohélicine brute.

Pour purifier le produit, on l'exprime fortement dans une toile, on lave le résidu solide à l'eau distillée, et on le dissout dans l'eau bouillante pour le faire cristalliser. La solution, en se refroidissant, cristallise quelquefois en petites aiguilles blanches qui ressemblent beaucoup à l'hélicine. D'autres fois, tout le liquide se fige en une masse amorphe, gélatineuse et opaline, qui a beaucoup de ressemblance avec l'empois d'amidon. La chlorohélicine, dans ces deux états, renferme une quantité d'eau différente. Elle est blanche, inodore et de saveur amère, presque insoluble dans l'eau froide, mais assez soluble dans l'eau bouillante et dans l'alcool.

Chauffée avec une dissolution de potasse caustique, elle se décompose. La solution qui en résulte est jaune et renferme du sucre altéré et du chlorure de salycile combiné avec la potasse. En versant un acide dans la solution, il se forme

un précipité blanc et floconneux qui n'est autre chose que du chlorure de salycile.

Les acides à la chaleur de l'ébullition décomposent la chlorohélicine d'une manière analogue. Dans ce cas, le chlorure de salycile se volatilise avec les vapeurs d'eau, et si l'on opère dans une cornue, il se sublime dans le col et cristallise en longues aiguilles.

Avec la synaptase elle se comporte tout à fait de la même manière; cependant il ne se produit que très-peu de chlorure de salycile, car ce composé est presque insoluble dans l'eau froide. On peut reconnaître son existence à l'odeur caractéristique qui se développe dans la liqueur et à sa réaction sur le chlorure de fer. Pour trouver le sucre, j'ai décomposé la chlorohélicine par l'acide chlorhydrique, et j'ai procédé comme je l'ai indiqué en d'autres occasions.

Quand on chauffe la chlorohélicine, elle abandonne d'abord son eau de cristallisation et devient anhydre; ensuite elle se décompose en répandant des vapeurs, parmi lesquelles on reconnaît le chlorure de salycile.

Le chlore, en agissant sur l'hélicine, transforme en chlorure l'hydrure de salycile que celle-ci contient en produisant de l'acide chlorhydrique. Le sucre se combine avec le chlorure de salycile qui résulte de cette réaction pour former la chlorohélicine.

Cette dernière substance doit contenir, par conséquent :

Sucre.....	$C^{12}H^{10}O^{10}$
Chlorure de salycile.	$C^{14}H^{5}O^{4}Ch$
Chlorohélicine.....	$C^{26}H^{15}O^{14}Ch$

Dans la matière cristallisée il y a, en outre, une certaine quantité d'eau qui se dégage à la température de 100 degrés. Dans plusieurs essais, j'ai trouvé qu'en la chauffant dans un courant d'air sec, elle éprouve une perte de 3 pour 100. Pour mettre cette donnée expérimentale d'accord avec le calcul, il faudrait admettre que la chlorohélicine

cristallisée est une combinaison de 4 équivalents de matière anhydre et de 5 équivalents d'eau, ce qui me semble fort peu vraisemblable. Si l'on y admettait 1 équivalent d'eau pour 1 équivalent de matière anhydre, la perte devrait être de 2,76 pour 100. Je crois, en effet, que cette dernière composition est la véritable, et que la différence de 0,24 qu'on remarque entre le résultat de l'expérience et celui du calcul doit être attribuée à la présence fortuite d'un peu de chlorohélicine gélatineuse. Celle-ci, en effet, renferme une quantité d'eau plus grande que la chlorohélicine cristallisée. Quoi qu'il en soit, pour écarter toute espèce d'incertitude avant de soumettre la matière à l'analyse, je l'ai desséchée entre 120 et 130 degrés dans un courant d'air sec. Voici les nombres que j'ai obtenus :

0gr,267 de chlorohélicine ont donné 0,175 d'eau et 0,480 d'acide carbonique.
0gr,817 de chlorohélicine ont donné 0,365 de chlorure d'argent.

Ou en centièmes

	Expérience.	Calcul.
Carbone....	49,02	49,06
Hydrogène..	4,90	4,72
Chlore	11,02	11,00
Oxygène....	35,06	35,22

Si après avoir dissous de l'hélicine dans l'alcool ordinaire, on fait passer du chlore dans la solution, au bout de quelque temps il se précipite une substance grenue, blanche et semblable à l'amidon. Le liquide s'échauffe fortement, et après la réaction renferme les produits de l'action du chlore sur l'alcool. Par le refroidissement, il laisse déposer une nouvelle quantité de la matière blanche dont je viens de faire mention. Celle-ci, après avoir été lavée à l'alcool et à l'eau distillée, a été soumise à l'analyse élémentaire. Le résultat que j'ai obtenu donne une composition qui s'accorde assez bien avec celle de la chlorohélicine anhydre, et, par conséquent, avec la formule

$$C^{26}H^{14}O^{14}Ch.$$

	I.	II.	III.	IV.	V.
Substance.....	0,3075	0,343	0,349	0,6195	0,517
Eau	0,1365	0,158	0,160	"	"
Acide carbonique.	0,5495	0,615	0,6245	"	"
Chlorure d'argent.	"	"	"	0,288	0,2405

ou bien, en centièmes,

	Expérience.			
	I.	II.	III.	Calcul.
Carbone....	48,73	48,70	48,80	48,98
Hydrogène..	4,91	5,11	5,09	4,71
Oxygène....	34,90	34,52	34,65	35,17
Chlore.....	11,46	11,47	11,46	11,14

Ce corps, pourtant, est insoluble dans l'eau, et soluble à peine dans l'alcool bouillant. Traité par les acides, par les alcalis et par la synaptase, il ne produit ni sucre, ni chlorure de salycile; enfin, il diffère de la chlorohélicine par tous ses caractères, de telle manière qu'on peut le regarder comme un corps isomérique, mais non pas identique avec elle.

Bromohélicine.

Cette substance se prépare comme la précédente et possède les mêmes propriétés. Ainsi, je n'ai rien à ajouter à son histoire, si ce n'est qu'elle forme un seul degré d'hydratation et se présente toujours à l'état gélatineux. Après avoir été desséchée, elle offre une poudre d'un blanc sale et sans la moindre apparence cristalline. Elle renferme les éléments du sucre et du bromure de salycile, et, en outre, 2 équivalents d'eau qu'on parvient facilement à lui enlever en la chauffant à la température de 100 degrés. Sa formule est

$$C^{26}H^{15}BrO^{14} + 2Aq.$$

L'ayant analysée dans cet état, j'ai obtenu le résultat suivant :

0gr,391 de bromohélicine ont donné 0,161 d'eau et 0,579 d'acide carbonique.

1gr,2055 de bromohélicine ont donné 0,5945 de bromure d'argent.

	Expérience.	Calcul.
Carbone....	41,12	41,13
Hydrogène..	4,57	4,48
Brome.	20,71	20,64
Oxygène....	33,60	33,75

Conclusions.

Les faits nombreux dont se compose l'histoire de la salicine ont néanmoins des relations tellement intimes, qu'on peut les résumer en peu de mots.

I. La salicine est une combinaison naturelle de sucre de raisin et de saligénine.

II. La saligénine est une matière qui s'altère très-facilement au contact des agents chimiques. Les acides faibles la transforment en salirétine, l'acide sulfurique concentré en rutiline, l'acide nitrique en acide carbazotique, les corps oxydants en hydrure de salycile, la potasse en fusion en acide salycilique.

III. Quand on soumet la salicine à l'action d'un agent quelconque, deux cas peuvent se présenter : 1° si l'agent est assez énergique pour décomposer en même temps la saligénine et le sucre, on obtient les produits de l'altération de ces deux matières, comme si on opérait sur un mélange de saligénine et de sucre de raisin ; 2° si, au contraire, on fait usage d'un agent faible, c'est la saligénine seulement qui se décompose et le sucre reste intact, mais il se combine avec la saligénine modifiée. Ainsi, le chore convertit la salicine, d'abord en chlorosalicine, ensuite en bichlorosalicine, enfin en perchlorosalicine. Ce sont des combinaisons de sucre avec la saligénine dans laquelle le chlore a remplacé 1, 2, 3 équivalents d'hydrogène.

IV. L'acide nitrique faible change la salicine en hélicine. Celle-ci résulte de la combinaison du sucre de la salicine avec l'hydrure de salycile provenant de l'oxydation de la saligénine. Quand on soumet l'hélicine à l'action du chlore ou du brome, l'hydrure de salycile qu'elle renferme

se convertit en chlorure et bromure de salycile. Ces produits, en se combinant avec le sucre, donnent naissance à la chlorohélicine et à la bromohélicine.

V. Enfin, toutes ces combinaisons de la saligénine ou de ses dérivés avec le sucre se décomposent rapidement au contact des acides et de la synaptase.

VI. On peut ranger dans quatre séries différentes tous les produits qui dérivent de la métamorphose de la salicine.

Série saligénique comprenant la saligénine et les dérivés du même type.	Saligénine	$C^{14}H^{8}O^{4}$
	Chlorosaligénine	$C^{14}H^{7}Ch\,O^{4}$
	Bichlorosaligénine	$C^{14}H^{6}Ch^{2}O^{4}$
	Perchlorosaligénine	$C^{14}H^{5}Ch^{3}O^{4}$
Série glucosaligénique, comprenant les combinaisons du sucre de raisin ou glucose, avec les corps de la série précédente.	Saligénine	$C^{14}H^{8}O^{4}$
	Sucre	$C^{12}H^{10}O^{10}$
	Salicine	$C^{26}H^{18}O^{14}$
	Chlorosaligénine	$C^{14}H^{7}Ch\,O^{4}$
	Sucre	$C^{12}H^{10}\ \ O^{10}$
	Chlorosalicine	$C^{26}H^{17}Ch\,O^{14}$
	Bichlorosaligénine	$C^{14}H^{6}Ch^{2}O^{4}$
	Sucre	$C^{12}H^{10}\ \ O^{10}$
	Bichlorosalicine	$C^{26}H^{16}Ch^{2}O^{14}$
	Perchlorosaligénine	$C^{14}H^{5}Ch^{3}O^{4}$
	Sucre	$C^{12}H^{10}\ \ O^{10}$
	Perchlorosalicine	$C^{26}H^{15}Ch^{3}O^{14}$
Série salycilique, comprenant l'hydrure de salycile et ses dérivés.	Hydrure de salycile	$C^{14}H^{6}O^{4}$
	Chlorure de salycile	$C^{14}(H^{5}Ch)O^{4}$
	Bromure de salycile	$C^{14}(H^{5}Br)O^{4}$
	Acide salycilique	$C^{14}(H^{5}O)O^{4}$
	Salycilures métalliques	$C^{14}(H^{5}M)O^{4}$
	Nitrosalycide	$C^{14}H^{5}AzO^{4}$
	Salycilimide	$C^{28}H^{11}Az^{2}O^{6}$
	Chlorosamide	$C^{28}(H^{10}Ch^{2})Az^{2}O^{6}$
	Bromosamide	$C^{28}(H^{10}Br^{2})Az^{2}O^{6}$
	Salycilamide	$C^{14}H^{7}AzO^{4}$

Série glucosalycilique, comprenant les combinaisons du sucre avec certains composés de la série précédente.

Hydrure de salycile.....	$C^{14}\ H^{6}\ O^{4}$
Sucre.....	$C^{12}\ H^{10}\ O^{10}$
Hélicine.....	$C^{26}\ H^{16}\ O^{14}$
Chlorure de salycile.....	$C^{14}\ H^{5}\ Ch\ O^{4}$
Sucre.....	$C^{12}\ H^{10}\ O^{10}$
Chlorohélicine.....	$C^{26}\ H^{15}\ Ch\ O^{14}$
Bromure de salycile.....	$C^{14}\ H^{5}\ Br\ O^{4}$
Sucre.....	$C^{12}\ H^{10}\ O^{10}$
Bromohélicine.....	$C^{26}\ H^{15}\ Br\ O^{14}$

Dans un prochain Mémoire, je décrirai les acides azotés qui dérivent de l'action nitrique sur la salicine.

NOTE SUR DEUX DIAMANTS

offrant une astérie fixe due à un phénomène particulier de cristallisation;

PAR M. DESCLOIZEAUX.

M. Halphen reçut il y a quelque temps, et fit voir à M. Dumas trois petites plaques de diamant qui présentent un phénomène très-intéressant et inconnu jusqu'ici dans ce minéral.

L'une de ces plaques porte un dessin représentant une astérie fixe à six rayons palmés; sur les deux autres, ces rayons se réduisent à trois segments demi-elliptiques dont la forme rappelle un peu celle d'une feuille de trèfle.

Deux de ces curieux diamants ont été généreusement offerts, par M. Halphen, à la collection minéralogique du Jardin du Roi, et M. Brongniart ayant bien voulu m'en confier l'examen, j'ai prié M. Dumas de communiquer à l'Académie le résultat de mes observations.

Les plaques en question se présentent sous forme de petites tables hexagonales à pans trapéziens alternativement inclinés dans un sens et dans l'autre, dont l'une est représentée par la *fig.* 2, *Pl. V.*

Les faces opposées A ayant seules été polies, et les six autres facettes qui forment les bords des lames appartenant au cristal, ou aux cristaux d'où elles ont été extraites, la mesure de leurs incidences, égales à 109°30′ et 70°30′, m'a montré que ces cristaux étaient des octaèdres réguliers, et que, dans l'agrandissement des plans A, on avait très-exactement suivi deux faces parallèles de ces octaèdres. La *fig.* 1 montre l'octaèdre régulier posé à plat sur l'une de ses faces, et la partie ombrée indique, par rapport à ce solide, la position d'une plaque enlevée parallèlement à la face sur laquelle il repose, et semblable à la *fig.* 2.

Le plus grand diamètre des deux lames que j'ai examinées est de 4 millimètres; leur épaisseur ne dépasse pas $\frac{1}{2}$ millimètre.

Si l'on pose à plat, sur un papier blanc, l'une des faces A, voyez *fig.* 2, 3 et 4, on observe dans la première plaque, dont le contour a presque exactement la régularité géométrique de la *fig.* 2, une étoile à six rayons palmés, dirigés des angles de l'hexagone A vers son centre; ces rayons, vus ainsi par réflexion, paraissent d'un brun gris de fumée; leurs contours sont assez nettement terminés pour être bien saisis à l'œil, ou à l'aide d'une loupe d'un faible grossissement; mais, si l'on cherche à les voir par transparence, soit à l'œil nu, soit surtout à l'aide du microscope, et avec une lumière un peu intense, ils deviennent à peine sensibles, et semblent se fondre dans la teinte générale, légèrement enfumée, que présente la plaque tout entière.

Les pointes centrales des six palmes ne se touchent pas tout à fait, et elles laissent entre elles un espace incolore dont la petitesse ne permet pas de juger s'il est circulaire ou hexagonal.

La seconde plaque, *fig.* 3, présente un contour beaucoup moins régulier que la première, ce qui provient de l'arrondissement des faces de l'octaèdre d'où elle a été tirée; ce-

pendant on y distingue encore trois petits trapèzes qui se projettent dans la figure, suivant les lignes *a*, *a*, *a*, dont la netteté et l'éclat permettent de s'assurer qu'ils appartenaient à l'octaèdre primitif; ces facettes servent aussi à régulariser la forme de la seconde plaque et à établir géométriquement la *fig.* 4.

Les *fig.* 3 et 4 montrent que les segments demi-elliptiques qui remplacent les six rayons de la première lame embrassent trois côtés alternes de l'hexagone A, et dirigent leur courbure fermée vers le centre, sans arriver au contact; on y voit encore, qu'entre les parties les plus rapprochées de deux courbures voisines, une tache assez courte, de même nature que les segments, paraît établir entre eux une sorte de fusion, de manière à donner à l'espace incolore qui occupe le centre de la plaque, la forme d'un hexagone dont trois côtés sont à peu près le double des trois autres.

Les trois segments de la seconde lame ont exactement la même couleur et la même apparence que les six palmes de la première; aussi offrent-ils le même phénomène de disparition presque complète quand ils sont traversés par une lumière un peu vive.

Au premier aspect, l'astérie de la seconde plaque paraît donc notablement différente de celle de la première; cependant un examen attentif prouve qu'elles peuvent être assimilées l'une à l'autre, et qu'elles proviennent sans doute d'une même cause.

En effet, on remarque que dans la plaque, *fig.* 2, les pointes centrales des rayons se recourbent sensiblement deux à deux, l'une vers l'autre, et qu'entre les deux palmes supérieures, un trouble nuageux, plus dense que celui qui existe dans le reste de la lame, tendrait à les réunir en un seul segment demi-elliptique; dans la seconde plaque, *fig.* 4, au contraire, on voit que la partie la plus foncée des segments nuageux se trouve concentrée vers les bords de leur courbure, et, en les faisant jouer sous la lumière,

l'un d'eux paraît se diviser en deux palmes analogues à celles de la *fig.* 2, et ne différant de celle-ci que par l'opacité plus considérable de la matière qui les réunit.

L'astérie fixe, offerte par les plaques de diamants, que je viens de décrire, est due à un phénomène différent de celui qui donne naissance aux astéries mobiles qu'on observe dans le corindon et dans le grenat; mais elle ressemble beaucoup à ce qu'on connaît dans quelques saphirs d'un bleu très-foncé, et dans certains cristaux de chaux carbonatée.

La collection de l'École des Mines possède, en effet, des cristaux de saphir, provenant d'Expailly, dans la Haute-Loire, en prismes hexagonaux allongés, qui, coupés perpendiculairement à l'axe principal, portent sur le plan hexagonal qui résulte de cette coupe, une étoile à six rayons dirigés du centre vers le milieu de chaque côté de l'hexagone, et qui paraissent formés par une matière blanchâtre fibreuse, possédant un éclat soyeux, mais trop peu abondante pour qu'il soit possible de rechercher quelle est sa nature. Un échantillon de chaux carbonatée appartenant à la même collection permet, au contraire, d'isoler et d'étudier la substance qui s'y trouve disposée de manière à former une sorte d'astérie fixe. Cet échantillon, provenant d'Helsingfors, en Finlande, est cristallisé en prismes hexagonaux surmontés d'un scalénoèdre très-surbaissé, dont les arêtes tombent au milieu des faces du prisme; les trois arêtes les plus aiguës de ce scalénoèdre sont incolores comme la masse du cristal, tandis que les trois arêtes les plus obtuses sont colorées en noir par une matière qu'il est facile de reconnaître comme de l'oxyde de manganèse; la même disposition se répétant sur le sommet supérieur et sur le sommet inférieur, et leurs arêtes les plus obtuses et les plus aiguës étant en opposition, il en résulte que si les deux sommets du scalénoèdre étaient projetés sur un même plan perpendiculaire à l'axe, ce plan, qui serait un hexa-

gone régulier, porterait une étoile noire à six rayons dirigés de son centre vers le milieu de ses six côtés, disposition analogue à ce qu'on observe sur les saphirs d'Expailly, et sur nos plaques de diamant.

Les étoiles régulières du diamant, du saphir et de la chaux carbonatée offrant une apparence toute semblable, il est permis de croire qu'elles sont dues à une même cause ; or, pour la chaux carbonatée, il est hors de doute que cette cause est l'entraînement par cristallisation d'une matière étrangère; il doit donc en être de même pour le saphir et pour le diamant : seulement, le corindon et la chaux carbonatée portent leurs astéries dans un plan perpendiculaire à l'axe principal de leur forme primitive, et leurs six branches suivent les trois axes égaux et symétriques que le rhomboèdre possède dans cette direction; tandis que l'étoile à six rayons palmés du diamant semble, au premier abord, peu en harmonie avec la symétrie des formes qui dérivent du cube : cependant il est facile de voir que ces rayons sont aussi disposés d'une manière très-simple et parfaitement symétrique par rapport aux plans de l'octaèdre régulier. En effet, la *fig.* 5, dans laquelle j'ai dessiné, avec des couleurs différentes, les quatre plans symétriques qu'on peut mener dans un octaèdre, parallèlement à chaque couple de deux faces opposées, montre d'abord que les rayons de la plaque, *fig.* 2, sont dirigés suivant les lignes qui joignent les milieux des arêtes opposées et parallèles de l'octaèdre, et que, si l'on considère en particulier une plaque mince parallèle à l'un des quatre plans dont je viens de parler, au plan noir par exemple, cette plaque ne devra réellement offrir que six rayons, puisque les étoiles des trois autres plans, rouge, bleu et jaune, se projettent sur la première, de manière à y imprimer la résultante, si l'on peut s'exprimer ainsi, du phénomène produit symétriquement dans l'octaèdre du diamant. De plus, la *fig.* 5 fait voir aussi que chaque système de deux palmes

opposées par les pointes centrales se trouve à la fois compris dans deux plans parallèles à deux couples de faces opposées de l'octaèdre, et, par conséquent, que l'axe de ce système se confond avec l'intersection de ces plans; et chacun sait que, dans le diamant, ces plans sont les plans même du clivage.

La théorie indique donc qu'en taillant des plaques parallèles à deux faces quelconques des cristaux complets, d'où ont été extraites celles qui font l'objet de ce Mémoire, on devait avoir l'étoile, à six ou à trois branches, représentée par les *fig.* 2 ou 4. Par conséquent, la vérification directe de ce fait serait intéressante, en ce qu'elle apprendrait si l'accumulation régulière de cette teinte nuageuse, ou la modification particulière du carbone, qui a produit l'astérie, est toujours restée soumise à la loi de symétrie. Malheureusement, ces plaques sont les premières, en Europe, sur lesquelles on ait observé le phénomène, et comme, suivant M. Halphen, c'est dans l'Inde qu'elles ont reçu la forme que nous leur voyons aujourd'hui, il est impossible d'avoir aucun renseignement sur ce qu'on a dû y observer avant de les tailler.

MÉMOIRE SUR LA CHALEUR SPÉCIFIQUE DE LA GLACE;

PAR M. ED. DESAINS.

I. *Introduction.* — Les physiciens anglais qui, dans le siècle dernier, ont fait connaître la théorie des chaleurs spécifiques, paraissent avoir tenté quelques essais pour déterminer celle de la glace, et ils soupçonnèrent, comme le dit Séguin (*Annales de Chimie*, 1re série, tome III), qu'elle était environ 0,9. Ce nombre se trouve dans une Table de capacités, envoyée par Kirwann à Magellan, et

publiée dans le *Journal de Physique* (année 1781). Il est encore cité, et attribué à Kirwann dans le Mémoire de Laplace et Lavoisier sur le calorimètre. Crawford, dans l'introduction de son *Traité sur la chaleur animale,* rapporte que, si l'on mêle 4 livres d'antimoine diaphorétique à 20 degrés Fahrenheit avec 1 livre de glace à 32 degrés, le mélange sera à 26 degrés, et que, par suite, la chaleur spécifique de la glace est le quadruple de celle de cet antimoine, c'est-à-dire $0{,}225 \times 4 = 0{,}9$. Mais je ne vois, dans cette indication, qu'une manière de faire comprendre qu'il faut quatre fois plus de chaleur à la glace qu'à l'antimoine diaphorétique pour s'élever d'un égal nombre de degrés, et en aucune façon la description d'une expérience. Je ne connais pas les détails de l'essai qui a donné 0,9. Ce même nombre est reproduit avec un point d'interrogation et une remarque sur son incertitude dans la *Philosophie chimique* de Dalton.

Les seules déterminations de la chaleur spécifique de la glace, dont je connaisse les détails, ont été publiées par Desormes et Clément dans le *Journal de Physique* (année 1819), et par M. Avogadro dans les *Mémoires de la Société italienne* (tome XX).

Desormes et Clément ont employé deux méthodes : dans l'une, ils prenaient un morceau de glace à une température plus basse que zéro, le plongeaient dans de l'eau à zéro, et l'y laissaient séjourner assez longtemps pour pouvoir le supposer revenu exactement à zéro. Après ce temps, qui pouvait être de deux heures, ils pesaient la glace et lui trouvaient un accroissement de poids provenant de l'eau qui s'était congelée autour. En admettant que la chaleur dégagée par cette congélation était employée tout entière à échauffer la glace et n'était point absorbée, même en partie, par les causes qui maintenaient l'eau à zéro, ils posaient l'équation

$$75\, m = -pct.$$

m est le poids de l'eau congelée, p le poids et t la température de la glace avant l'immersion, et c sa chaleur spécifique.

Dans une expérience, on avait $p = 863$ grammes, $t = -8{,}1$, $m = 69$; on en déduit $c = 0{,}74$. Si, au lieu du nombre 75, on se sert du nombre 79,25, on trouve $c = 0{,}78$.

L'autre méthode, qui est la méthode ordinaire des mélanges, consiste à prendre un poids connu de glace pilée, plus froide que zéro, à verser dessus un poids connu d'eau chaude, à observer la température finale du mélange et à écrire que la chaleur cédée par l'eau égale la chaleur gagnée par la glace. L'équation est

$$-pct + 75p + pt' + q(t' - t)c' = \mathrm{M}(t'' - t').$$

t'' est la température de l'eau chaude, M son poids, t' sa température finale, q le poids du vase qui contient la glace, et où se fait le mélange, c' sa chaleur spécifique.

Dans une expérience on avait $p = 428$, $t = -10$, $\mathrm{M} = 813$, $t'' = 59$, $t' = 9{,}9$, et $qc' = 30$; on en conclut $c = 0{,}697$. Mais si, au lieu de 75, on se sert de 79,25, alors on trouve $c = 0{,}27$, et ces expériences, qui donnaient 0,74 et 0,697 quand on les calculait avec le nombre inexact 75, et paraissaient ainsi s'accorder à peu près, donnent des résultats très-discordants quand on les calcule avec le nombre corrigé 79,25.

M. Avogadro évite, dans sa méthode, de faire fondre la glace, et, par suite, de se servir du nombre 75, qui était encore adopté lors de son travail en 1832. Mais le petit nombre de degrés dont la glace se réchauffe dans son expérience, et l'incertitude qui peut rester sur la température initiale, l'ont empêché, comme il le craint lui-même, d'arriver à des résultats précis. Il avait mis 99 grammes d'eau dans un petit vase bien bouché, qu'il laissa exposé à l'air, en dehors de sa fenêtre, pendant un jour et deux nuits d'hi-

ver. Le matin qui suivit la seconde nuit, il prit la température de l'air, auprès du petit vase, pour celle de la glace que l'eau avait dû former en s'y congelant, puis il le porta dans sa chambre et le plongea dans de l'alcool, qui se refroidit en réchauffant la glace. Il refit une seconde fois cette même expérience les jours suivants, et, pour éliminer la chaleur spécifique de l'alcool, après avoir laissé fondre la glace dans le petit vase sans le déboucher, il le laissa se réchauffer dans une chambre dans laquelle un thermomètre, en contact avec lui, indiquait une douzaine de degrés, prit cette température pour celle de l'eau intérieure, et le plongea dans l'alcool, qui, plus froid que l'eau, se réchauffa par immersion. Les données de ces expériences sont, pour les premières :

	I.	II.
Température initiale de la glace....	— 8°,3	— 7°,2
Température initiale de l'alcool....	— 0,8	+ 0,1
Température finale de la glace.....	— 3,3	— 2,1
Température de l'air.....	+ 4,0	+ 2,0
Temps écoulé depuis l'immersion jusqu'à la température finale.....	$7^m\,30^s$	$7^m\,30^s$

pour la dernière :

	III.
Température initiale de l'eau	12°,0
Température initiale de l'alcool....	3,4
Température initiale de l'air.....	5,0
Température finale de l'alcool	7,0
Temps écoulé depuis l'immersion jusqu'à la température finale....	10^m

Le poids de l'alcool étant le même dans les deux expériences, il n'est pas besoin de le connaître. Le vase qui contenait la glace valait en eau $4^{gr},94$; on corrigeait l'influence du milieu environnant, en admettant, d'après une expérience préliminaire, que le vase aux mélanges s'y refroidissait de $0°,0003$ par seconde pour 1 degré d'excès. On cherchait même à calculer la différence entre la température de la substance plongée et celle de l'alcool à l'instant du minimum ou du maximum de ce dernier. M. Avogadro

trouve 0,92 pour moyenne de ses deux expériences; mais l'une d'elles seule donne 0,75; d'où l'on peut conclure que l'autre donnerait environ 1,09. Aussi l'auteur attache peu de confiance à ces résultats, et préfère adopter le nombre 0,8, qui s'accorde mieux avec ses idées théoriques.

II. — *Détermination de la chaleur spécifique de la glace.*

Première méthode. — J'ai employé la méthode des mélanges en y apportant toutes les corrections que l'on y apporte maintenant. L'équation est

$$-pct + 79{,}25p + pt' + qc'(t' - t) = \mathrm{M}(t'' - t') + \mathrm{A}.$$

p est le poids de la glace, c sa chaleur spécifique, t sa température initiale, t' la température minima de l'eau, q le poids et c' la chaleur spécifique d'un petit vase qui contient la glace, M le poids de l'eau dans laquelle on plonge la glace, en comprenant dans ce poids celui du vase aux mélanges et du thermomètre qui en donne la température, transformés tous deux en eau; t'' est la température initiale de l'eau, et A la quantité de chaleur que le milieu environnant donne au mélange pendant la durée de l'expérience; A peut être négatif.

Voici comment j'ai tâché de déterminer chacune des quantités qui entrent dans l'équation.

Température de la glace.

La glace était coupée en petits morceaux et placée dans une corbeille en fils de laiton, semblable à celles qu'a employées M. Regnault, puis maintenue pendant plus de deux heures dans un bain d'air froid à environ — 20 degrés. Pour obtenir ce bain, j'ai fait construire un appareil imitant, autant qu'il se pouvait, vu la différence des circonstances, l'étuve dont se servait M. Regnault pour échauffer les corps sur lesquels il opérait. AB, *Pl. VI,* est un cylindre de fer-blanc capable de contenir la corbeille, et surmonté d'un tube

CD plus étroit, par lequel descend, à travers un bouchon, le thermomètre placé au centre de la corbeille. Le cylindre est fermé inférieurement par une sorte de tiroir creux à deux fonds, que l'on peut laisser plein d'air, afin qu'il conduise peu la chaleur, ou même emplir d'un mélange réfrigérant, au moyen d'un orifice pratiqué sur sa face inférieure. Le cylindre AB est entouré d'un autre beaucoup plus large GH, soudé au premier en B, et porté sur trois pieds GM. On l'emplit d'un mélange de sel et de glace, ou de neige. L'eau fondue s'écoule par un tuyau I. Pour que la chaleur du dehors ne pénètre pas par le tiroir EF, on place l'appareil précédent dans un large vase en fer-blanc, plein du même mélange réfrigérant. L'eau s'écoule par le tuyau recourbé K, dans lequel entre le tuyau I, sans le boucher.

J'introduisais la glace pesée dans le cylindre AB, je le fermais en EF; ensuite je remplissais GH de mélange réfrigérant, puis MN, et je mettais un thermomètre dans la corbeille à travers DC, et un autre dans le cylindre GH. Ce dernier descendait très-vite à — 20 degrés environ; l'autre, bien plus lentement; il mettait trois quarts d'heure ou une heure avant d'arriver à une température voisine de — 20 degrés, et ensuite variait assez peu, pourvu que l'on eût le soin de remplacer de temps en temps dans l'appareil le mélange réfrigérant qui se fondait. Ainsi, dans l'expérience du 9 décembre 1844, la petite corbeille avait été introduite dans l'appareil à 10^h27^m; ensuite les cylindres GH et MN furent chargés de mélange réfrigérant. Cette manipulation était terminée à 10^h45^m. Le thermomètre introduit dans la corbeille indiquait

A 11^h20^m.....	— 17°,9
A 0. 0.....	— 20,4
A 0.15	— 20,5
A 1. 0.....	— 20,7
A 1.55.....	— 20,8

Un second thermomètre, placé dans le mélange du cy-

lindre GH, indiquait — 20 degrés à 10^h45^m, et — 20°,5 à 0^h15^m.

Dans l'expérience du 9 mars 1844, la manipulation ayant été achevée à 10^h35^m, le thermomètre de la corbeille indiquait

A $11^h\ 0^m$.....	— 16°,40
A 11.15... ...	— 19,00
A 11.30.....	— 19,85
A 0. 4..... .	— 20,20
A 1.20.	— 20,20
A 1.55.....	— 19,85

Lorsque la température était restée ainsi pendant environ deux heures voisine de — 20 degrés, on soulevait le cylindre GH hors du vase MN, on le transportait du dehors dans la chambre où devait se faire le mélange de la glace et de l'eau, on en essuyait bien toutes les parois, puis on le plaçait au-dessus du vase aux mélanges, on ouvrait le tiroir EF, et l'on descendait la corbeille, en ayant soin de noter l'heure précise de son introduction dans l'eau. Pendant ces manipulations, la température de la glace s'élevait un peu ; pour la connaître exactement à l'instant de l'introduction, on l'observait plusieurs fois auparavant à quelques minutes d'intervalle, et l'on calculait, par une proportion, ce qu'elle devait être au moment de l'immersion. Par exemple, dans l'expérience du 9 décembre 1844, on a trouvé

A $2^h\ 29^m\ 55^s$...	— 20°,60
A 2. 31. 46. ..	— 20,50
A 2. 34. 40. ..	— 20,24
A 2. 36. 28...	— 20,05

L'introduction de la glace dans l'eau eut lieu à $2^h37^m25^s$. Des deux dernières expériences, on déduit une élévation de 0,19 en 1^m48^s, et l'on conclut — 19,95 pour la température de la glace à l'instant de l'immersion.

Les températures précédentes sont les nombres donnés immédiatement par le thermomètre, ils exigent plusieurs corrections. L'instrument avec lequel j'opérais était centi-

grade, divisé en dixièmes de degré; chaque division occupait près de 1 millimètre, et l'échelle allait de — 40 à + 10 degrés. Pour étudier sa graduation, j'ai détaché par secousses une bulle d'environ 2 centimètres, et j'ai mesuré le nombre de degrés qu'elle occupait dans les différentes parties de l'échelle; ensuite j'ai déterminé le zéro dans la glace fondante, et un autre point avec un thermomètre étalon, dont mon frère et M. de la Provostaye s'étaient servis dans leurs recherches sur la fusion de la glace, et dont ils avaient vérifié avec soin toute la graduation; de cette manière, j'ai pu dresser une Table qui me donnait les degrés véritables correspondants aux indications de l'instrument. De plus, j'ai pris plusieurs fois le zéro pendant la durée de mes expériences, et j'ai tenu compte des changements très-faibles que j'observais dans sa position. Pour donner une idée de ces variations, je citerai les résultats suivants. Dans la neige ou la glace fondante, le thermomètre indiquait

En décembre 1843.....	+ 0°,28
En mars 1844.....	0,35
En décembre 1844. ...	0,42
En février 1845.....	0,43

Je n'ai pas fait de correction relativement à l'influence que l'air pouvait avoir pour réchauffer la tige. Le premier degré, hors du cylindre CD, était le 27e, en sorte qu'il y avait environ 7 degrés dans un air dont la température était voisine de zéro. La correction aurait donc été sensiblement $\frac{7 \times 20}{6480} = 0,11$ à ajouter au nombre de degrés de froid. Mais, d'un autre côté, il y a toujours un peu de chaleur rendue, par le milieu environnant, à la glace pendant qu'on la descend dans le vase aux mélanges, et j'ai pensé que ces deux causes d'erreur qui sont en sens contraire, et que l'on ne sait corriger exactement ni l'une ni l'autre, se détruiraient en partie, au moins, si on les laissait subsister toutes les deux.

Poids de la glace.

La corbeille pleine de glace était placée elle-même dans un petit cylindre de laiton, fermé par le bas, et n'ayant que 1 ou 2 centimètres de hauteur; de telle sorte que, s'il se fondait ou s'il tombait un peu de glace pendant la pesée et le refroidissement, cette glace ne fût pas perdue. Quand la pesée avait lieu dans un air plus froid que zéro, la glace perdait de son poids par évaporation; elle gagnait par condensation de la vapeur atmosphérique, quand l'air était plus chaud que zéro. Je la pesais deux ou trois fois à de petits intervalles de temps, afin de connaître le changement de son poids pendant une minute, et je notais l'heure où je l'introduisais dans l'appareil AB. J'avais ainsi le poids de la glace lors de cette introduction; ce poids diminuait encore pendant les trois heures que la glace restait dans AB. J'ai fait plusieurs expériences pour savoir de combien, et j'ai trouvé qu'il diminuait moyennement de $0^{gr},09$. J'avais toujours soin de retrancher cette quantité du nombre trouvé, pour le poids de la glace, à l'instant de l'introduction dans AB.

Poids de l'eau.

Je pesais l'eau dans un flacon, que je vidais ensuite dans le vase où le mélange devait se faire, et, immédiatement après, je pesais le flacon vidé. Je remplissais le flacon quatre fois ordinairement, mais je le pesais plein et vide à chaque fois. Toutes ces pesées étaient faites avec une bonne balance de M. Deleuil. Quand l'eau était versée dans le vase aux mélanges, je la couvrais d'un obturateur pour diminuer la perte par évaporation; cet obturateur se tapissait toujours d'un peu de rosée sur la face intérieure; je l'ai pesé une fois, avant et après ce dépôt, pour tenir compte du changement de poids de l'eau; plusieurs fois aussi j'ai déterminé, par des expériences particulières, ce que l'eau pouvait perdre par évaporation dans l'air, depuis que l'obturateur était enlevé

jusqu'à une époque moyenne entre le commencement et la fin de la fusion de la glace. J'ai tenu compte de ces légères pertes ; mais je crois cette correction de peu d'importance.

Le vase aux mélanges était transformé en eau en multipliant son poids 40,344 par 0,094, chaleur spécifique du laiton donnée par M. Regnault, ce qui fait 3,792. Quant au thermomètre, M. Bunten, qui l'avait construit, m'avait donné le poids du mercure contenu, $38^{gr},4$. Connaissant dès lors ses dimensions extérieures, il était facile d'en conclure le poids de la partie du verre qui plongeait ordinairement dans l'eau ; ce poids était de $6^{gr},74$: en le multipliant par la chaleur spécifique du verre 0,198, et le poids du mercure par 0,033, la somme des deux produits, 2,614, représente la valeur du thermomètre en eau. Ainsi, au poids de l'eau il fallait, dans chaque épreuve, ajouter $6^{gr},406$.

Température de l'eau.

Le thermomètre était centigrade et divisé en dixièmes de degré ; chaque division occupait 1 millimètre, et l'échelle s'étendait de — 4 à + 29 degrés. J'avais étudié sa graduation avec les mêmes soins que celle de l'autre thermomètre, et je faisais des corrections analogues. Le réservoir avait près de 6 centimètres de long, et la hauteur de l'eau dans le vase aux mélanges n'atteignait pas ordinairement 8 centimètres ; en sorte que le réservoir en occupait presque toute la profondeur. Pour avoir la température initiale, on observait le thermomètre plusieurs fois à quelques minutes d'intervalle avant l'immersion de la glace, et l'on en déduisait la température de l'eau à l'instant précis de l'introduction, que l'on prenait avec une montre à secondes ; on suivait ensuite le refroidissement de l'eau en notant, de temps en temps, l'heure et l'indication du thermomètre ; on prenait enfin la température minima, et l'on suivait ensuite quelque temps encore le réchauffement de l'appareil. Mon frère ou M. de la Provostaye ont toujours fait

avec moi ces déterminations des températures de la glace et de l'eau, et des heures correspondantes.

Ici encore je n'ai point fait subir aux températures la correction provenant de l'influence de l'air extérieur. D'abord cette influence est tout à fait insensible sur la température minima, toujours peu inférieure à celle de l'air. Par exemple, dans l'expérience du 11 décembre 1844, la température minima est 5°,66; celle de l'air est 7°,50. Le nombre de degrés hors de l'eau est 5°,66 + 2 = 7°,66; la correction serait donc au plus de $7°,66\,\frac{1°,84}{6480} = 0°,002$. Quant à la température initiale, la correction semblerait moins négligeable. Ainsi, dans ce même exemple, cette température étant 19°,79, le nombre de degrés hors de l'eau est 21°,79, et la correction serait $21°,79\,\frac{19°,79-7°,50}{6480} = 0°,041$, en supposant toute la tige à la température extérieure; mais cette tige, qui, à une extrémité, touchait l'eau, et qui, à l'autre, était tenue entre les doigts au-dessus du mercure à l'instant des observations, devait avoir une température plus élevée que celle de l'air et peu différente peut-être de celle de l'eau elle-même. Il serait à craindre qu'il n'y eût plus d'erreur à introduire la correction qu'à la négliger.

Influence du milieu environnant.

J'ai cherché à diminuer, autant que possible, l'influence du milieu, en prenant pour vase aux mélanges un vase de laiton identiquement disposé, comme celui dont M. Regnault s'est servi dans ses recherches sur les chaleurs spécifiques. De plus, j'avais soin que la température initiale de l'eau fût plus élevée que celle du milieu environnant, et que sa température finale fût plus basse, afin que, dans la première partie de l'expérience, l'air prît de la chaleur, et qu'il en rendît dans la seconde. Mais la différence entre la température initiale et la température ambiante n'était pas

égale à la différence entre cette dernière et la température finale. Une pareille égalité, ainsi que M. Despretz l'a signalé depuis longtemps, empêcherait la compensation d'être même approchée, à cause de l'inégale durée des deux parties du refroidissement. Il faut que la première différence soit plus grande que la seconde, et, malgré cette précaution, on ne doit pas considérer la compensation comme exacte, mais calculer ce que le milieu peut encore donner ou prendre de chaleur au mélange.

Pour cela, plusieurs fois, après avoir terminé une expérience, j'ai réchauffé, jusqu'au degré de la température initiale, le vase aux mélanges contenant l'eau primitive, l'eau provenant de la fusion de la glace et la corbeille, puis observé le refroidissement de ce vase dans l'air, et j'ai conclu, comme moyenne de plusieurs déterminations assez concordantes, que le vase perdait dans une minute une quantité de chaleur égale à 2,34, lorsque la différence entre sa température et celle du milieu environnant était de 1 degré. Si l'on voulait évaluer cette perte en degrés, il faudrait diviser par le poids de l'eau, du vase et du thermomètre réduits en eau.

Plusieurs fois aussi j'ai laissé réchauffer dans l'air le vase primitivement plus froid que lui, et j'ai trouvé en moyenne que le vase gagnait par minute une quantité de chaleur égale à 1,83, lorsque l'excès de la température du milieu était de 1 degré. Cette différence, entre l'échauffement et le refroidissement pour un même excès de température, doit être attribuée, je pense, à ce que l'évaporation augmente la vitesse du refroidissement et diminue celle du réchauffement; mais quelle qu'en soit la cause, je n'en crois pas l'existence douteuse, et j'ai dû en tenir compte.

Avec ces données, je vais indiquer sur un exemple comment j'ai calculé, approximativement, l'influence du milieu.

Le 11 décembre 1844, la glace fut introduite dans l'eau

chaude à $1^h 52^m 20^s$. La température de l'eau était 19°,79, et celle de l'air 7°,5. A partir de l'introduction, on a observé, d'instant en instant, la température du thermomètre placé dans l'eau, et l'on a trouvé :

A $1^h 52^m 20^s$.....	19°,79
A 1. 53. 0.....	14,42
A 1. 53. 15.....	11,89
A 1. 53. 40.....	9,37
A 1. 54. 0.....	7,87
A 1. 54. 10.....	7,37
A 1. 54. 35.....	6,36
A 1. 54. 55.....	6,06
A 1. 55. 12.....	5,86
A 1. 55. 45.....	5,70
A 1. 56 30.....	5,66
A 1. 57. 30.....	5,66
A 1. 58. 25.	5,68
A 1. 59. 50.....	5,71

Il faut remarquer que, pendant le refroidissement, qui est très-rapide, la température indiquée par le thermomètre doit toujours être un peu plus haute que celle du liquide; aussi je crois me rapprocher de la vérité, en substituant au tableau précédent le suivant :

A $1^h 52^m 20^s$.....	19°,79
A 1. 53. 20.....	11,00
A 1. 54. 20.....	6,00
A 1. 57. 29.....	5,66

Quant à l'heure du minimum, voici comment je l'obtiens : je prends, pour cette heure, celle à partir de laquelle la température commence à croître; or, puisqu'elle augmente de 5°,71 — 5°,68 = 0°,03 en $1^m 25^s$, elle a dû mettre 56 secondes à s'élever de 0°,02, et, par suite, l'heure du minimum doit être

$$1^h 58^m 25^s - 56^s = 1^h 57^m 29^s.$$

Dès lors, pendant la première minute, la différence moyenne entre la température de l'eau et celle de l'air est 7°,89, et, partant, la chaleur prise par le milieu est $7,89 \times 2,34 = 18,46$.

Dans la seconde minute, la différence moyenne étant de 1 degré, la chaleur prise est 2,34. En tout le milieu prend donc 20,80. Ensuite, pendant $3^m 9^s$ il rend de la chaleur, et la différence moyenne entre sa température et celle de l'eau étant 1,67, il donne une quantité de chaleur égale à $1{,}67 \times 1{,}83 \times 3\frac{9}{60} = 9{,}63$.

L'influence totale du milieu consiste donc en ce qu'il prend 20,80 unités de chaleur et qu'il en rend 9,63. En tout il en enlève donc 11,17 ; ainsi il faudra, dans l'équation, remplacer A par — 11,17.

C'est de cette manière que la quantité A a été calculée dans chaque expérience.

Si l'on veut évaluer en degrés l'influence du milieu, il faut remarquer que le poids de l'eau, de la glace supposée fondue, des vases et des thermomètres réduits en eau est environ 517, et que, partant, une perte de 11,17 unités de chaleur abaisserait cette masse de $0°,02$.

Résultats.

Le tableau n° I offre six expériences qui ont été faites et calculées par les moyens indiqués. A l'exception de la première, toutes les autres s'accordent bien entre elles. Je n'hésite pas à attribuer le petit écart offert par la première à ce que je n'avais pas encore acquis l'habitude de ces manipulations. Aussi, il est sans doute préférable de ne faire entrer que les cinq dernières dans le calcul de la moyenne : dans tous les cas, on voit que la chaleur spécifique de la glace surpasse de fort peu la moitié de celle de l'eau.

On voit de plus que la neige a la même chaleur spécifique que la glace. Pour employer la neige, j'en faisais de petites boules en la comprimant avec la main, et je les coupais ensuite en fragments. La glace était choisie bien limpide, sans bulles et cristallisée, car elle m'a toujours présenté des sens de clivage.

Tableau N° I.

DATES.	CORPS FROIDS.	p.	t.	qc'.	M.	t''.	t'.	A.	A, évalué en degrés.	c.	DURÉE de la fusion.	TEMPÉRATURE de l'air.
1844.												
5 février.....	Neige.	65,469	—19,55	1,453	416,514	17,60	3,16	27,87	0,06	0,480	7. 2	9,5
8 février.....	Glace.	71,350	—19,43	2,535	429,004	19,43	3,88	33,65	0,07	0,515	6. 3	10,9
16 mars	Glace.	73,694	—17,78	2,534	450,220	21,97	6,39	18,07	0,03	0,505	5 20	11,1
4 décembre ...	Neige.	37,479	—19,49	2,530	421,948	16,66	7,84	—12,47	—0,03	0,515	3.14	8,2
9 décembre	Glace.	66,700	—20,26	2,530	452,575	19,15	5,03	—13,19	—0,025	0,512	4.35	7,0
11 décembre	Glace.	65,429	—20,79	2,533	448,930	19,79	5,66	—11,17	—0,02	0,521	5.10	7,5
									Moyenne des six expériences.....	0,508	"	"
									Moyenne des cinq dernières expériences...	0,513	"	"

Discussion.

Pour juger du degré de précision que l'on peut attribuer à ces déterminations, il est bon de voir quelles variations seraient apportées dans le chiffre qui représente la chaleur spécifique par des changements dans les différentes données qui entrent dans le calcul.

L'équation résolue par rapport à c est

$$c = -\frac{M(t''-t')}{pt} - \frac{A}{pt} + \frac{qc'(t'-t)}{pt} + \frac{l}{t} + \frac{t'}{t},$$

l étant la chaleur latente de l'eau ; une erreur en plus de $0^{gr},1$ sur le poids M donnerait sur la valeur de c une erreur en plus de $-0,1\,\frac{t''-t'}{pt}$. Dans la plupart des expériences, $t''-t'$ diffère peu de 14 degrés, et pt de -1300 ; en sorte que l'expression précédente est sensiblement $\frac{14}{1300} = 0,001$. Si donc dans une expérience, celle du 9 décembre par exemple, on avait mis, pour M, 452,7 au lieu de 452,6, on aurait trouvé, à peu près, 0,513 au lieu de 0,512. On a corrigé partout le poids de l'eau de la perte par évaporation : cette correction a toujours été de $0^{gr},1$ à $0^{gr},2$. Si on ne l'eût pas faite, les nombres trouvés pour c auraient été augmentés de 0,001 à 0,002.

Une erreur de 0,1 de degré dans l'abaissement $t''-t'$ produirait une erreur de $-0,1\,\frac{M}{pt}$, c'est-à-dire d'environ $\frac{440}{1300}\cdot 0,1 = 0,034$ sur la valeur de c. Il suffirait donc que la différence $t''-t'$ ait été évaluée à $\frac{1}{40}$ de degré trop haut ou trop bas pour que le nombre 0,521 par exemple dût être réduit à 0,513, ou le nombre 0,505 relevé à 0,513. S'il était possible, dans le cas de la glace comme dans celui des autres corps solides, d'avoir en dénominateur une température t d'environ 80 degrés, alors ces indéterminations deviendraient quatre fois plus petites, et les nombres, au lieu de varier de 0,505 à 0,521, ne varieraient que de 0,511

à 0,515. Si, au contraire, on ne pouvait évaluer $t''-t'$ qu'à 1 degré près, alors les erreurs pourraient être de 0,3, et les nombres varieraient de 0,20 à 0,80. Peut-être quelque chose de semblable est arrivé à MM. Desormes et Clément, qui versaient de l'eau chaude sur de la glace.

On peut voir de la même manière qu'une erreur de $0^{gr},1$ sur le poids de la glace produirait une erreur en sens contraire de 0,008 sur la valeur de c;

Qu'une erreur de 0,1 de degré sur la valeur absolue de la température de la glace en produirait une en sens contraire de 0,002;

Qu'une erreur, même de 10 unités sur la quantité A, n'en donnerait qu'une de 0,007;

Qu'enfin, si l'on se trompait de 0,1 sur la valeur absolue de t', pourvu que cette erreur ne portât point sur l'abaissement $t''-t'$, il n'en résulterait qu'un changement d'environ 0,005 sur la valeur de c.

Il est probable que ces différentes causes d'erreur se sont présentées, tantôt dans un sens et tantôt dans l'autre, dans les différentes expériences, et l'on peut espérer qu'elles influent peu sur la moyenne.

Quant à la quantité l, un changement de 1 unité sur le nombre 79,25 en apporterait un en sens contraire de $\frac{1}{20} = 0,05$ sur le nombre c, et un changement de 0,25 par conséquent en apporterait un de 0,0125. Si donc on supposait qu'il fallût prendre 79 au lieu de 79,25, toutes les déterminations de c devraient être accrues de 0,0125, et, par suite, leur moyenne deviendrait 0,526; et si, au contraire, on adoptait 79,5, la moyenne des valeurs de c deviendrait 0,500.

Si ces expériences avaient été faites à l'époque où l'on admettait encore le nombre 75, elles auraient donné $0,513 + \frac{4,25}{20} = 0,72$, et cette relation si simple entre la chaleur spécifique de l'eau et celle de la glace, qui en est à peu près ou peut-être exactement la moitié, aurait échappé.

Il faut remarquer, pour achever la discussion, qu'en pesant l'eau et la glace je n'ai pas tenu compte du poids de l'air déplacé. Il faudrait donc, pour avoir les poids exacts, multiplier M par $1 + \frac{1}{770}$ et p par $1 + \frac{1}{0,93.770}$; 0,93 est le poids spécifique de la glace, et, par suite, $\frac{p}{0,93}$ son volume; et, comme M et p se trouvent aux deux termes de la fraction, il faudrait la multiplier par $\frac{770 + 1}{770 + \frac{1}{0,93}}$. Or, cette quantité est trop voisine de l'unité pour apporter aucun changement aux nombres trouvés.

Il est facile de s'assurer de même que, dans le terme $\frac{qc'(t' - t)}{pt}$, qui contient p en dénominateur sans avoir d'eau en numérateur, le changement qu'il faudrait faire subir à p n'apporterait pas une variation appréciable. Ces deux corrections ne porteraient que sur le quatrième chiffre décimal de c, et ce serait une illusion de calculer ce chiffre.

III. — *Détermination de la chaleur spécifique de la glace.*

Seconde méthode. — J'ai essayé de contrôler les résultats des expériences précédentes par une autre méthode, qui consiste à réchauffer la glace dans de l'essence de térébenthine, en s'arrangeant de telle sorte que la température finale soit au-dessous de zéro, afin d'éviter la fusion. Malheureusement cette manière d'opérer comporte une grave cause d'erreur, que je n'ai su ni éviter ni corriger. Lorsque l'essence, en se refroidissant, a atteint sa température minima, la glace doit nécessairement avoir une température plus basse; en sorte que l'on commet une erreur en prenant pour son échauffement la différence entre sa température initiale et la température minima de l'essence. On attribue ainsi à cet échauffement une valeur trop grande; et, comme il se trouve en dénominateur dans le calcul qui donne la chaleur

spécifique, on obtient pour cette dernière un nombre trop petit.

Cette difficulté se présente chaque fois que l'on veut déterminer la chaleur spécifique des corps peu conducteurs de la chaleur : elle a été déjà signalée par MM. Avogadro et Regnault, qui ont même donné des moyens de la corriger approximativement. Quand la température du corps soumis à l'expérience varie de 80 degrés environ, comme cela arrive quand on plonge dans l'eau froide une substance chauffée à 100 degrés, les erreurs de ces corrections approximatives peuvent devenir insignifiantes ; mais, dans le cas actuel, où la variation de température n'atteint pas 20 degrés, l'influence des incertitudes qui peuvent rester sur ces corrections devient plus considérable, et il n'y aurait pas grand avantage à les employer.

Il faut surtout remarquer que les calculs que l'on ferait pour trouver approximativement la différence entre la température de la glace et celle de l'essence, lors du minimum de cette dernière, supposeraient la température égale dans tous les points de la glace. Or, de la glace qui se réchauffe en 4 ou 5 minutes, de — 20 à — 1 degré, doit être plus froide au centre de chaque morceau qu'à la surface, encore bien que j'aie toujours eu soin de la prendre en petits fragments. Il ne faut pas d'ailleurs diminuer indéfiniment le volume de ces fragments ; il est nécessaire qu'ils laissent entre eux des interstices où l'air puisse circuler pendant que la glace est dans l'appareil, où elle se refroidit, et où l'essence puisse pénétrer et se mouvoir lorsque l'immersion a été faite. Des fragments pulvérulents, tels qu'on pourrait les obtenir en pilant très-fin dans un mortier, feraient une sorte de masse compacte, et l'on serait exposé, je pense, à des erreurs plus considérables.

Malgré ces incertitudes, j'exposerai les résultats obtenus par cette seconde méthode ; je les crois même propres à confirmer ceux de la première, parce que les différences

qu'ils présentent avec eux sont dans le sens indiqué par la discussion précédente, et me paraissent d'un ordre de grandeur tel qu'on peut les attribuer à la cause signalée.

J'ai recherché aussi si, quand l'essence mouillait la glace, il n'y avait pas de chaleur dégagée, comme dans les expériences de M. Pouillet, sur l'échauffement produit par les actions capillaires. Je n'ai pu constater ce dégagement d'une manière certaine, et ce que je puis dire, c'est que, s'il existe, il est bien faible. Je n'en ai pas tenu compte.

L'équation de la méthode actuelle est

$$pc(t'' - t) + qc'(t'' - t) = M(t' - t'') + A.$$

p est le poids de la glace, c sa chaleur spécifique, t sa température initiale, t'' la température minima de l'essence, q le poids et c' la chaleur spécifique du vase qui contient la glace, M le poids de l'essence, plus celui du vase qui la contient et du thermomètre, les trois poids étant transformés en eau; t' est la température initiale de l'essence, et A la quantité de chaleur donnée par le milieu pendant l'expérience.

Les différentes quantités qui entrent dans cette formule se déterminent comme dans l'autre méthode; il n'y a que sur l'évaluation de M et de A que j'aurai quelque chose à ajouter.

Pour transformer le poids de l'essence en eau, il faut en connaître la chaleur spécifique. L'essence dont je me suis servi était limpide et sans action sur le papier de tournesol; je l'ai refroidie au-dessous de — 15 degrés, sans qu'elle se congelât; mais je ne l'ai pas rectifiée moi-même. J'en ai pris la chaleur spécifique à des températures différentes, comprenant les limites entre lesquelles elle variait dans mes expériences, et j'ai trouvé ainsi, sur trois échantillons provenant de la même fabrique,

0,422	entre 2°,65 et 8°,86	soit à	5°,76,
0,381	entre —15,23 et 10,38	soit à	—2,42,
0,367	entre —13,30 et 5,60	soit à	—3,85.

J'en ai conclu, par des proportionnalités, 0,394 et 0,397, pour les chaleurs spécifiques à 0°,18 et 0°,70, températures moyennes de l'essence dans mes expériences sur la capacité de la glace.

Si, au lieu de déterminer directement la chaleur spécifique de l'essence dont je me suis servi, j'avais employé les nombres donnés par M. Regnault, en les prolongeant par une proportionnalité jusqu'à la température 0°,70, j'aurais obtenu sensiblement le même résultat. En effet, M. Regnault trouve 0,414 pour la chaleur spécifique de l'essence à 10 degrés, et 0,426 à 17°,5 (*Annales de Chimie et de Physique*, tome IX, pages 339 et 324). Or, si la diminution est de 0,012 pour 7,5, elle doit être de 0,015 pour 9°,3, ce qui donne 0,399 pour la chaleur spécifique à 0°,70, température à laquelle je trouve 0,397.

Quant à l'influence du milieu, pour la déterminer, je laissais réchauffer l'essence et la glace qu'elle contenait; après avoir obtenu la température minima de l'essence, et en suivant le réchauffement, j'en concluais l'élévation de température par minute pour une différence de 1 degré entre l'air et l'essence. En multipliant cette élévation par le poids de l'essence, du thermomètre, des vases et de la glace réduits en eau, j'avais la quantité de chaleur fournie par le milieu par minute pour 1 degré d'excès. Dans ce calcul, j'adoptais 0,5 pour chaleur spécifique de la glace; au moyen du résultat ainsi trouvé, je faisais la correction de l'influence du milieu tout à fait comme dans l'autre méthode. Les données et les résultats de trois expériences sont consignés dans le tableau n° II.

TABLEAU N° II.

	p.	t.	qc'.	M.	t'.	t''.	A.	c.	DURÉE du refroidissem.	TEMPÉRATURE de l'air.
1844.										
14 décembre.	gr 69,479	o −20,53	2,531	gr 131,229	o 2,522	o −2,216	9,93	0,460	m. s. 3.36	o 0,5
1845.										
1 février...	65,784	−19,66	2,531	128,608	2,900	−1,610	25,42	0,471	3.11	2,9
6 mars.....	69,580	−19,95	2,529	135,369	3,017	−1,490	30,65	0,463	5. 2	2,7
							Moyenne.....	0,465		

	14 décemb.	1 février.	6 mars.
Chaleur donnée par le milieu pendant une minute pour 1 degré d'excès.....	1,67	2,30	1,90
Chaleur prise par le milieu pendant une minute pour 1 degré d'excès.....	1,92	"	"

La chaleur spécifique de la glace déterminée par cette méthode est plus petite que la chaleur déterminée par la première, comme on devait s'y attendre. Mais quelle différence faudrait-il supposer entre les températures de la glace et de l'essence lors du minimum de celle-ci, pour expliquer cette moindre valeur? Il suffit, pour le savoir, de résoudre l'équation

$$p.0{,}513.(x-t)+qc'(x-t)=\mathrm{M}(t'-t'')+\mathrm{A},$$

où x désigne la température de la glace à l'instant où celle de l'essence est minima. En mettant dans cette équation les données de l'expérience du 1er février, on trouve $x=-2^{\circ},97$, et, par suite, la différence $2^{\circ},97-1^{\circ},61=1^{\circ},36$.

Est-il exagéré de supposer que la glace qui s'est réchauffée de 18 degrés en $3^{m}11^{s}$ possède une température moyenne

inférieure de 1°,36 à celle de l'essence où elle a été plongée? je ne le pense pas, et il me semble que l'expérience suivante est propre à confirmer cette opinion.

J'avais, dans un petit vase de laiton à parois fort minces, environ 160 grammes d'eau à 14°,5, et dans un autre plus grand, 325 grammes d'essence à 2°,65; j'ai plongé le petit vase dans le grand, de manière qu'il fût entouré complétement de l'essence froide qui s'élevait au-dessus de lui, et pouvait passer aussi au-dessous, entre les fonds des deux vases. J'agitais les deux liquides dans chacun desquels était un thermomètre fort sensible. L'essence s'échauffait, mais ce ne fut qu'après 16^m50^s qu'elle acquit son maximum de température 8°,86, et commença à descendre. Au même instant, la température de l'eau était encore 9°,14; ainsi elle surpassait de 0°,28 celle de l'essence (tableau n° III, troisième expérience).

Si, au lieu d'attendre la température maxima de l'essence, on compare les deux thermomètres 3^m50^s après l'introduction, on voit que le thermomètre de l'eau indique 10°,87, et celui de l'essence 6°,85. Ainsi, à cette époque, la différence était sensiblement de 4 degrés.

D'après ces résultats, je ne crois pas que ce soit faire une trop large part à la cause d'erreur signalée que de lui supposer une influence de 1 à 2 degrés, et je regarde les résultats de la seconde méthode, incorrects par eux-mêmes, comme propres cependant à confirmer ceux de la première.

Il paraît donc bien établi que la chaleur spécifique de la glace est très-sensiblement la moitié de celle de l'eau.

Ce résultat soulève plusieurs questions qu'il serait prématuré de traiter aujourd'hui. Je me propose de rechercher auparavant, pour d'autres corps, comme je viens de le faire pour l'eau, le rapport entre leurs chaleurs spécifiques à l'état solide et à l'état liquide. J'avais même commencé, dès l'année dernière, quelques expériences à ce

sujet sur le phosphore ; j'espère pouvoir les continuer bientôt.

Je joins ici, sous le n° III, le tableau des expériences que j'ai faites pour déterminer la chaleur spécifique de l'essence ; elles ont été calculées par la formule

$$pc\,(t' - t) + q'c'\,(t' - t) = \mathrm{M}\,(t'' - t') + \mathrm{A}.$$

p est le poids de l'essence, c sa chaleur spécifique, t sa température initiale, t' sa température maxima, q' le poids, et c' la chaleur spécifique du vase qui la contient ; M le poids de l'eau, en y comprenant le vase et le thermomètre, A la chaleur cédée par le milieu.

TABLEAU N° III.

	p.	t.	qc'.	M.	t''.	t'.	A.	c.	DURÉE.	TEMPÉRATURE extérieure.
1844.	gr	°		gr	°	°			m. s.	°
décemb.	122,979	−15,23	2,172	321,530	14,310	10,380	− 6,900	0,381	5. 0	9,8
1845.										
février..	128,067	−13,305	2,171	389,833	7,955	5,605	+13,790	0,367	6.30	6,9
mars ...	325,293	+ 2,649	6,856	164,676	14,504	*8,863	+11,624	0,422	16.50	8,0

* Au même instant la température de l'eau était 9°,136.

MÉMOIRE

Sur les volumes atomiques, et sur leur relation avec le rang que les corps occupent dans la série électro-chimique ;

PAR M. AVOGADRO.

(Mémoires de l'Académie royale des Sciences de Turin, 2e série, t. VIII.)

Extrait par l'auteur.

Introduction (1). — J'ai depuis longtemps exposé les raisons qui portent à croire que dans les gaz permanents, pris à la même température et pression, et suffisamment éloignés de leur point de liquéfaction, les centres des molécules intégrantes se trouvent pour tous à la même distance, et qu'un même nombre de ces molécules est par conséquent contenu dans un volume donné de ces gaz, en sorte que leur densité peut être considérée comme la mesure de la masse de ces molécules (*Journal de Physique* de Lametherie, juillet 1811 et 11 février 1814), et ce principe est aujourd'hui assez généralement admis ou explicitement ou implicitement par les physiciens et les chimistes.

Dans un Mémoire que j'ai lu à l'Académie de Turin en 1824, *sur la densité des corps solides et liquides*, et qui a été publié dans le tome XXX de la 1re série de ces Mémoires, et par extrait dans le *Bulletin des Sciences de Férussac*, janvier 1828, j'ai cru pouvoir admettre, d'après les différentes données des observations, que la distance des centres des molécules serait aussi la même pour tous les corps dans chacun de ces deux états, ou leur densité proportionnelle à la masse de ces molécules, si cette distance et

(1) Je rapporte ici à peu près textuellement cette introduction, comme propre à donner une idée générale de l'objet de ce Mémoire.

cette proportionnalité n'étaient plus ou moins altérées par différentes circonstances dépendantes de la constitution de ces corps, et qui n'ont pas lieu dans l'état gazeux où les molécules sont trop écartées l'une de l'autre pour que leur influence puisse s'y exercer; et que, par conséquent, pour me servir d'une expression maintenant reçue, le *volume des molécules*, c'est-à-dire l'espace qu'elles occupent avec le calorique ou l'éther qui les environne ne différait d'un de ces corps à l'autre qu'en raison de ces mêmes circonstances.

Entre ces circonstances, j'ai particulièrement signalé, dans le Mémoire cité, la différence d'attraction que les molécules des différents corps doivent naturellement exercer sur le calorique ou fluide impondérable, quel qu'il soit, qui les sépare et les tient à une distance déterminée, différence nécessairement liée à la nature particulière de leur substance, d'où dépendent les différents degrés d'affinité exercée par les molécules pondérables mêmes dans leurs combinaisons, et, par conséquent, à la qualité par laquelle les corps sont plus ou moins électro-négatifs ou électro-positifs, et par là plus ou moins propres à former des composés jouant le rôle d'acides ou de bases les uns par rapport aux autres.

La comparaison de la densité des différents corps simples avec la masse de leurs atomes chimiques, supposés former leurs molécules intégrantes, m'avait conduit à admettre que les distances des molécules des corps solides et liquides, et par là les volumes qu'elles occupent, étaient, en général, plus grandes, ou la densité, relativement à la masse de la molécule, moins considérable à mesure que les corps étaient plus électro-positifs ou moins électro-négatifs. J'en avais conclu que, si l'on connaissait numériquement le rang que les différents corps tiennent entre eux à l'égard de cette qualité, et en faisant abstraction des altérations dépendantes de la constitution particulière de chaque corps, et que

je croyais pouvoir supposer assez légères, on aurait pu, en comparant ces nombres aux densités observées et aux volumes moléculaires qui s'en déduisent, en tirer une formule de relation entre ces nombres et les densités ou les volumes de la molécule, d'après laquelle le nombre relatif à la première de ces qualités étant donné pour une substance quelconque, on calculerait la densité que ce corps devrait présenter à l'état solide ou liquide; et réciproquement, la densité ou le volume moléculaire étant donné, on en tirerait approximativement le nombre exprimant sa qualité électro-chimique.

J'avais fait alors un essai d'application de ce principe aux nombres par lesquels je croyais pouvoir représenter cette qualité électro-positive ou électro-négative des corps, d'après leur chaleur spécifique à l'état gazeux, selon les expériences de Bérard et Delaroche, nombres que je désignais par le nom de *nombres affinitaires*, et que j'avais cherché à déterminer dans des Mémoires précédents publiés dans les *Atti della Societa italiana delle Scienze*, et dans les Mémoires de l'Académie de Turin, et dont j'ai donné un extrait dans le *Bulletin de Férussac*, février 1827. Mais les expériences plus précises de Dulong ayant montré depuis que tous les gaz simples qui y ont été soumis avaient la même chaleur spécifique à volume égal, l'application du principe dont je parle aurait conduit à admettre que les nombres affinitaires des corps, pris dans l'ordre de leur qualité électro-positive, fussent en raison inverse de la masse de leurs molécules gazeuses, conséquence que je ne crus pas pouvoir être adoptée d'une manière générale, quoique se vérifiant par approximation pour quelques-uns des corps élémentaires; et j'ai dû renoncer, d'après cela, à ce moyen de déterminer les nombres affinitaires.

Il ne me paraît pas moins certain cependant que les différents corps doivent former, ainsi que je l'ai établi, dès 1809, dans mon Mémoire *sur l'acidité et l'alcalinité*, publié dans

le tome LXIX du *Journal de Physique* de Lametherie, relativement à la qualité électro-positive et électro-négative, une seule série, dont les pouvoirs neutralisants acides ou basiques dont ils jouissent pourraient nous marquer les nombres, si l'on connaissait, dans une unité donnée, quel est le nombre répondant à la neutralité, c'est-à-dire appartenant à un corps qui ne serait ni acide ni basique. En effet, ces deux pouvoirs opposés doivent être regardés, relativement à ce point, comme analogues aux températures positives ou négatives indiquées par le thermomètre, relativement au point que nous avons pris conventionnellement pour le point zéro de son échelle, températures qui peuvent cependant être réunies en une seule série continue, s'étendant depuis un zéro absolu de température que l'on peut concevoir, jusqu'aux températures les plus élevées; et il serait d'autant plus important de connaître cette série des nombres affinitaires, qu'elle nous fournirait le seul moyen de déterminer les degrés d'affinité des différents corps entre eux, dont la distance de ces nombres dans la série nous donnerait la mesure la plus naturelle; tandis que les Tables d'affinité que l'on a formées jusqu'ici, fondées sur l'ordre dans lequel les corps peuvent se déplacer dans leurs combinaisons, ne sont, ainsi que Berthollet l'a fait remarquer, que des *Tables de précipitation*, nécessairement affectées de l'influence de la cohésion, de l'élasticité et autres circonstances étrangères à l'affinité proprement dite.

Dans deux Mémoires publiés dans les tomes XXXIV et XXXIX des Mémoires de l'Académie de Turin, ancienne série, et par extrait dans le *Bulletin de Férussac*, juillet 1829, et dans les *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, tome LXI, page 410, j'ai cherché à déterminer par la composition en poids des divers corps neutres connus, et d'après le principe de Berthollet sur l'influence des masses dans le jeu des affinités chimiques, les pouvoirs neutralisants acides ou basiques de leurs composants élémentaires, et je suis par-

venu, pour quelques-uns d'entre eux, à des valeurs que j'ai lieu de croire ne pouvoir plus subir que de légères modifications par des observations plus nombreuses du même genre. En les admettant, tout se réduirait donc, pour la détermination des nombres affinitaires même des substances auxquelles ces pouvoirs appartiennent, c'est-à-dire pour l'assignation de leur place dans la série unique dont je viens de parler, à fixer le nombre répondant dans cette série au point de la neutralité, et l'on pourrait ensuite faire des nombres ainsi obtenus, comparés avec la densité des corps à l'état solide ou avec le volume de leurs molécules, des applications semblables à celles que j'avais essayées sur les nombres affinitaires déduits des chaleurs spécifiques des corps gazeux dans mon Mémoire de 1824.

Les pouvoirs neutralisants ne nous apprennent rien par eux-mêmes sur la position du point de la neutralité dans la série des nombres affinitaires; mais, puisque, selon nos remarques précédentes, la densité des corps à l'état solide ou le volume moléculaire qui s'en déduit, et leur nombre affinitaire, doivent être regardés comme liés entre eux et présentant le même ordre de grandeur, on pourra toujours tirer de l'observation des densités comparées avec la masse de leur molécule à l'état solide des nombres gardant entre eux l'ordre même des nombres affinitaires, et l'on cherchera ensuite, par la comparaison de ces nombres déduits des densités avec les pouvoirs neutralisants, quelle est la relation à admettre entre ces nombres et les nombres affinitaires mêmes pour faire accorder avec ceux-ci les pouvoirs neutralisants observés. On parviendra ainsi, par la considération des densités, à la détermination du nombre affinitaire répondant au point de la neutralité, et à celle de toute la série des nombres affinitaires des substances soumises à ces comparaisons, et à établir la liaison réciproque entre ces quatre différentes données : la masse de la molécule à l'état solide ou liquide, la densité des corps ou le volume de la

molécule, le nombre affinitaire, et le pouvoir neutralisant.

C'est ce que je tâche de faire dans le présent Mémoire, au moins par approximation, pour quelques-unes des substances pour lesquelles nous avons des données plus ou moins exactes des divers genres dont je viens de parler; et les résultats auxquels je parviens pourront servir à rectifier ou à remplacer ceux que j'avais déduits dans le Mémoire de 1824, de mes anciennes considérations. Je me bornerai, au reste, ici aux corps simples ou élémentaires; les corps composés pourront, sous ce point de vue, faire l'objet d'autres Mémoires successifs.

La plupart des corps que nous aurons à considérer sont solides, et c'est dans cet état, et à la température ordinaire, que nous en comparerons les densités ou les volumes moléculaires. Quant au petit nombre de corps simples qui sont liquides à la température ordinaire, ou dont on ne connaît la densité qu'à l'état liquide, nous chercherons à déterminer, au moins approximativement, la densité qu'ils auraient à l'état solide, pour les rendre comparables aux autres à cet égard; car les rapports de ces densités ou de ces volumes doivent être un peu différents de l'un de ces états à l'autre, et dans l'état liquide, en outre, plus variable que dans l'état solide, selon la température à laquelle on les rapporterait. A la rigueur, ces variations doivent avoir lieu même pour les corps solides, et il faudrait probablement, pour avoir les lois exactes de ces rapports, prendre chaque corps dans un certain état et à une certaine température différente d'un corps à l'autre, au lieu de les supposer tous à la même température. J'ai fait quelques recherches sur la détermination de cet état pour les différents corps, selon leur degré de fusibilité et de dilatabilité, le point d'ébullition de leurs liquides, etc., dans mon deuxième Mémoire *sur les densités des corps solides et liquides*, imprimé dans les Mémoires de l'Académie de Turin, 1re série, tome III, et dont on peut

voir un extrait dans le *Bulletin de Férussac*, mai 1828. Mais ici je me contenterai de l'approximation que l'on obtient en considérant les corps dans leur état solide, où les rapports dont il s'agit doivent être moins variables que dans les liquides avec la température, ainsi que je l'avais fait dans mon premier Mémoire, cité ci-dessus, sur les densités des corps, publié dans le tome XXX de l'Académie de Turin.

Depuis la publication de ce dernier Mémoire, plusieurs physiciens se sont occupés, sans connaître mes travaux ou sans en faire usage, et en partant de points de vue entièrement différents, de la comparaison de la densité des corps avec la masse de leurs molécules ou atomes, ou de la détermination de ce qu'on a appelé le *volume des atomes* des corps. Je cherche à la fin du présent Mémoire à comparer leurs résultats avec les miens, et les considérations dont ils se sont servis pour les établir avec celles dont je fais usage, et dont je viens d'indiquer les bases. C'est principalement pour faciliter cette comparaison, et pour me conformer au langage introduit dans la science par ces derniers travaux, que j'ai rapporté plus particulièrement mes résultats dans ce Mémoire à la considération des volumes atomiques ou moléculaires, tels qu'on les obtient en divisant le poids de l'atome ou de la molécule par la densité des corps; au lieu que dans mes Mémoires précédents je les avais, en général, présentés sous le rapport inverse, celui de la densité divisée par le poids atomique, quotient qui exprime aussi le nombre relatif de molécules contenu dans un volume donné de chaque corps.

§ I. — *Détermination des volumes des molécules des différents corps; coefficients électro-chimiques de ces volumes.*

La première difficulté qui se présente dans la marche que nous nous proposons de suivre consiste à déterminer

quelle est la véritable masse relative de la molécule intégrante d'un corps à l'état solide ou liquide, savoir à l'état même où nous devons le considérer. L'évaluation des masses des atomes ou molécules des corps, telles qu'on peut les déduire de leurs combinaisons, a encore, comme on sait, quelque chose d'arbitraire, de manière à nous laisser souvent indécis sur le choix des différents multiples ou des différents aliquotes d'un même nombre qui pourraient être également adoptés. Mais, en supposant même qu'il n'y eût plus d'incertitude sur ces masses des atomes chimiques, il ne s'ensuivrait pas que la masse adoptée fût celle de la molécule intégrante du corps à l'état solide ou liquide; car deux ou plusieurs de ces atomes chimiques peuvent se réunir en un seul, ou bien, au contraire, ce qu'on a considéré comme l'atome chimique peut se partager en deux ou plusieurs parties pour former cette molécule intégrante. Cependant, comme on connaît déjà à peu près, au moins pour la plupart des corps, soit d'après le rôle qu'ils jouent dans leurs combinaisons chimiques, soit d'après la direction des courants électriques qu'ils excitent dans les chaînes voltaïques, ou par le pôle auquel ils se rendent dans les décompositions produites par ces courants, l'ordre de leur pouvoir électro-positif ou électro-négatif, quoiqu'on n'en sache pas encore la valeur numérique, on devra rejeter celles de supposition de réunion ou séparation d'atomes chimique dans la formation de la molécule, qui conduisaient à admettre, d'après la densité observée, et selon le principe susindiqué, une grosseur inconciliable avec cette connaissance approchée, ce qui diminue de beaucoup, quant à la molécule solide ou liquide, l'indétermination dont il s'agit, quelle que puisse être la grandeur de l'atome chimique.

On s'est aidé, comme on sait, pour l'évaluation des poids atomiques des corps simples, de l'observation de leur chaleur spécifique, en y appliquant la loi de Dulong

et Petit, d'après laquelle le produit de la chaleur spécifique à masse égale par le poids de l'atome, ou ce qui revient au même, la chaleur spécifique de l'atome, serait une quantité constante ; mais cette application, prise dans sa généralité, offre elle-même des difficultés ; car il est clair que la loi de Dulong et Petit ne peut être réellement applicable sans modification que dans la supposition que les molécules intégrantes des corps simples à l'état solide ou liquide soient toujours ou des atomes simples ou indivisibles, ou des groupes d'un égal nombre d'atomes simples, tels qu'on doit concevoir les atomes chimiques des différents corps dont on assigne la masse relative, et nous venons de remarquer qu'au contraire les molécules intégrantes peuvent être formées d'un nombre d'atomes simples ou d'atomes chimiques variable d'une substance à l'autre. Dans les cas où cela aurait lieu, il resterait à savoir quelle loi la chaleur spécifique de ces molécules suit relativement à leur composition atomique. On pourrait se demander, en particulier, si cette loi ne serait pas pour elle, au moins approximativement, celle même que j'ai cru pouvoir établir pour les molécules intégrantes des corps gazeux composés (*Biblioteca italiana,* décembre 1816 et janvier 1817, et *Bulletin de Férussac,* février 1830), et que dans mes Mémoires sur les chaleurs spécifiques des corps solides et liquides (*Memorie della Societa italiana della Scienze,* t. XX, *parte fisica,* et *Annales de Chimie et de Physique,* 2e série, tome LV, page 80), j'ai cru pouvoir étendre aux corps composés même dans ces deux états. Heureusement nous n'avons pas besoin de résoudre cette question pour notre objet présent, et nous pouvons ici faire abstraction de toute considération relative aux chaleurs spécifiques. Nous admettrons pour les molécules intégrantes solides des différents corps ceux des multiples ou aliquotes des atomes indiqués par les considérations chimiques qui pourront se concilier avec leur ordre connu, relativement à la

qualité électro-positive ou électro-négative, conformément aux principes exposés ci-dessus lorsque la molécule que nous aurons dû adopter se trouvera satisfaire à la loi de Dulong et Petit prise dans sa simplicité; nous pourrons regarder cela comme une présomption, que cette molécule est simple ou formée de même nombre d'atomes simples pour les corps qui se trouvent dans ce cas; dans le cas contraire, ce serait l'objet d'un travail à part et étranger à notre but actuel, que de chercher à raccorder la grosseur de ces molécules solides avec la loi de la chaleur spécifique modifiée de la manière convenable pour y satisfaire.

Cela posé, en cherchant le volume moléculaire des différents métaux, j'en ai trouvé d'abord dix pour lesquels le principe indiqué de la connexion entre ce volume et le rang de chaque métal dans la série électro-chimique se vérifie immédiatement, en prenant pour leur molécule intégrante l'atome même que leur assignent les considérations chimiques.

L'or et l'argent nous fourniront la première comparaison de ce genre. L'atome de l'or, en prenant pour unité celui de l'oxygène, est, selon M. Berzelius, 12,43 en nous bornant à deux décimales, et sa densité, selon Brisson, est, 19,26, en prenant celle de l'eau pour unité. En supposant donc que cet atome chimique représente aussi la molécule intégrante de l'or telle qu'elle est à l'état solide, le quotient de l'atome par la densité, ou ce qu'on a appelé le *volume de l'atome*, sera pour l'or $\frac{12,43}{19,26} = 0,645$. L'atome de l'argent est, selon M. Berzelius, en prenant pour unité celui de l'oxygène, 13,52; mais on sait que, pour rendre applicable à ce métal la loi de Dulong et Petit sur la chaleur spécifique, et d'après différentes considérations que M. Regnault a indiquées dans son Mémoire sur les chaleurs spécifiques, cet atome de Berzelius doit être réduit à la moitié (ainsi que je l'avais déjà proposé moi-même dans le *Journal de Physique* de Lametherie, juillet 1811), pour le rendre comparable à celui

de l'or et des autres métaux ; son atome sera donc 6,76. Sa densité, selon Brisson, étant 10,47, on aura pour le volume atomique de l'argent $\frac{6,76}{10,47} = 0,6456$, ou encore à très-peu près 0,645, comme pour l'or. La densité de l'argent est donc précisément telle qu'elle doit être par rapport à celle de l'or, pour que les centres de ses molécules se trouvent exactement à la même distance que dans l'or, ou en d'autres termes, pour que le volume occupé par les molécules à l'état solide soit le même pour ces deux métaux, en supposant que ces molécules soient leurs atomes chimiques même. Maintenant, tout ce qu'on sait sur les propriétés physiques et chimiques de l'or et de l'argent tend à les rapprocher par leur qualité électro-chimique, ces propriétés les plaçant parmi les métaux les plus électro-négatifs, sans qu'on puisse même décider quel est le plus négatif des deux. L'égalité de leur volume moléculaire est donc conforme au principe que nous avons adopté, que la distance entre les molécules intégrantes des corps solides, et par là le volume de ces molécules, ne varie d'une manière un peu sensible qu'en raison de la différence de leur qualité électro-chimique, et doit être par conséquent la même pour deux corps qui sont placés au même rang par rapport à cette qualité ; et cela est ici d'autant plus remarquable, que les atomes ou molécules de l'argent et de l'or, telles que nous les avons admises, diffèrent à peu près du simple au double, ce qui exclut en particulier l'influence qu'on eût pu attribuer à la masse des molécules sur leur distance, dans les corps solides.

Comparons maintenant l'or avec le platine. L'atome chimique du platine est, selon M. Berzelius, 12,33, et l'on peut prendre pour sa densité 21,5 ; en supposant donc que la molécule solide du platine soit son atome chimique même, le volume de cette molécule sera $\frac{12,33}{21,5} = 0,5734$, et ainsi un peu moindre que celui de l'or et de l'argent, 0,945, dans une même unité ; et si l'on prend maintenant pour unité le vo-

lume atomique de l'or, celui du platine sera $\frac{0,5734}{0,645} = 0,889$. Le volume atomique devant être plus grand, selon notre principe, ou la densité des corps plus petite relativement à la masse de la molécule, à mesure que le corps est plus élevé dans l'échelle électro-chimique prise dans le sens positif, il s'ensuit que le platine doit être considéré, d'après l'application de notre principe aux densités observées, comme un peu plus bas dans cette échelle, ou un peu plus électro-négatif que l'or, et la fraction 0,889 représente, par rapport au platine, le degré d'influence que la qualité électro-chimique exerce sur son volume moléculaire comparativement à celui de l'or. On sait que le platine et l'or sont deux métaux des plus électro-négatifs, et il serait difficile de décider par d'autres considérations quel est le plus électro-négatif des deux: celle des densités comparées aux atomes, ou des volumes atomiques, nous apprendrait que c'est le platine.

Au reste, comme d'autres circonstances dans la constitution des corps solides, ainsi que je l'ai admis ci-dessus, peuvent modifier jusqu'à un certain point les volumes des atomes déterminés par la qualité électro-chimique comme cause principale, je ne prétends pas que la différence que nous trouvons ici entre le platine et l'or dans le sens indiqué doive être définitivement adoptée; il nous suffit de dire qu'elle est assez peu considérable pour se concilier, d'après le principe indiqué, avec les propriétés connues des deux métaux.

Nous appellerons en général, dans ce qui suit, *coefficient électro-chimique* du volume moléculaire d'un corps quelconque, le nombre inférieur ou supérieur à l'unité, par lequel nous trouverons devoir être multiplié le volume moléculaire appartenant à un corps déterminé et regardé comme unité de ces volumes, pour avoir celui qui appartient au corps qu'on considère; c'est, en d'autres termes, le volume même de la molécule de chaque corps en prenant

pour unité celui de la molécule du corps qui sert de point de comparaison, en tant que ce volume est censé dépendre du rang que chaque corps tient dans la série électro-chimique prise dans le sens positif. Ainsi, en adoptant pour unité le volume moléculaire de l'or, comme nous continuerons de le faire pour les autres substances, nous dirons que le coefficient électro-chimique du volume de la molécule du platine est 0,889.

En appliquant un calcul analogue aux quatre métaux auxquels le platine est ordinairement associé dans ses mines, savoir, le palladium, le rhodium, l'iridium et l'osmium, on obtient les résultats suivants :

L'atome du palladium est 6,66, et sa densité peut être évaluée à 11,7; on a ainsi $\frac{6,66}{11,7} = 0,5692$ pour le volume de la molécule immédiatemeut déduit de ces nombres, et $\frac{0,5692}{0,645} = 0,882$ pour ce même volume de la molécule, en prenant pour unité celui de la molécule de l'or, ou pour un coefficient électro-chimique.

Pour le rhodium, l'atome est 6,51, et la densité peut être estimée de 11,1; on a donc $\frac{6,51}{11,1} = 0,5865$, et $\frac{0,5865}{0,645} = 0,909$ sera son coefficient électro-chimique moléculaire.

On attribue à l'iridium le même atome qu'au platine, savoir, 12,33 : sa densité à l'état de pureté n'est pas encore déterminée d'une manière bien certaine; mais, d'après les différentes estimations qu'on en a données, elle paraît aussi être à très-peu près celle du platine, 21,5; son volume atomique et son coefficient électro-chimique seront donc encore les mêmes que pour le platine; savoir, son coefficient sera 0,889 comme pour ce dernier métal.

L'atome de l'osmium est, selon M. Berzelius, 12,44, et sa densité, d'après M. Thenard, peut être évaluée à 19,5; l'un et l'autre de ces nombres sont fort peu différents de ceux qui leur répondent pour l'or; en les employant, on trouve pour le coefficient électro-chimique de l'osmium

0,989; savoir, son volume moléculaire est presque égal à celui de l'or, qu'on a pris pour unité.

On voit donc que ces quatre métaux, qui paraissent être doués de la faculté électro-négative à un degré peu différent de celui du platine, présentent aussi des volumes moléculaires, ou des coefficients électro-chimiques de ces volumes, peu différents de l'un à l'autre, et de celui du platine même.

L'étain et le plomb, reconnus au contraire comme des plus électro-positifs entre les métaux ordinaires, nous présentent aussi, conformément à notre principe, des volumes moléculaires beaucoup plus considérables, toujours en admettant pour leur molécule leurs atomes chimiques mêmes. Ainsi, l'atome de l'étain étant 7,35, et sa densité 7,29, on a $\frac{7,35}{7,29} = 1,008$, et le volume moléculaire de l'étain, en prenant celui de l'or pour unité, devient $\frac{1,008}{0,645} = 1,563$. Pour le plomb, on a le poids atomique 12,94, et la densité à peu près 11,4; on en déduit $\frac{12,94}{11,4} = 1,135$, et $\frac{1,135}{0,645} = 1,760$. Ce coefficient étant un peu plus grand que celui de l'étain indiquerait que le plomb est encore un peu plus électro-positif que l'étain.

Le mercure tient évidemment le milieu pour la qualité électro-chimique, entre les métaux les plus électro-négatifs, tels que l'or, l'argent, etc., et les plus positifs dont nous venons de parler. Le volume de son atome devra donc, selon notre principe, se trouver aussi intermédiaire entre ces deux groupes de métaux. C'est ce qui a lieu en effet, en prenant son atome chimique, même pour la molécule intégrante. Cet atome est 12,66; sa densité à l'état liquide est, comme on sait, environ 13,6; mais, pour rendre ce métal plus exactement comparable aux précédents, on doit le considérer avec la densité qu'il aurait à l'état solide, et cette densité, d'après les expériences de Biddle, peut être évaluée à 15,5. On aura donc $\frac{12,66}{15,5} = 0,8168$, et $\frac{0,8168}{0,645}$

$= 1,266$ pour le volume moléculaire du mercure, ou pour son coefficient électro-chimique.

Aux métaux précédents on peut encore joindre l'arsenic, comme offrant, pour son volume moléculaire, un résultat admissible d'après notre règle, en prenant son atome chimique même pour molécule, quoiqu'il puisse y avoir quelque incertitude sur le rang qu'on pourrait d'ailleurs lui assigner dans la série électro-chimique. Son atome étant 4,70, et sa densité à peu près 5,75, on a $\frac{4,70}{5,75} = 0,8174$, et $\frac{0,8174}{0,645} = 1,267$. Ce serait donc là le coefficient électro-chimique de l'arsenic, et ce métal serait ainsi placé, pour la qualité dont il s'agit, à peu près au même rang que le mercure.

Il y a d'autres métaux auxquels je n'ai trouvé mon principe applicable, d'après leur rang dans la série électro-chimique, qu'en supposant leur molécule solide double de l'atome chimique, c'est-à-dire formée par la réunion de deux atomes chimiques analogues aux atomes simples des métaux précédents, tels qu'on les admet généralement; ces métaux sont le fer, le cuivre, le nickel, le cobalt, le zinc et le manganèse. Si l'on considérait l'atome chimique de ces métaux comme constituant aussi leur molécule, on serait conduit, d'après leur densité, à des coefficients électro-chimiques inférieurs à l'unité, et qui supposeraient ces métaux plus négatifs que l'or et l'argent, ce qui est tout à fait inadmissible. En admettant, au contraire, le redoublement de l'atome pour former la molécule, on trouve pour le volume de celle-ci les résultats suivants, qui s'accordent à peu près avec la qualité électro-chimique qu'on peut leur attribuer.

L'atome chimique du fer est 3,39, et son double 6,78, selon M. Berzelius. La densité du fer étant à très-peu près 7,6, on aura $\frac{6,78}{7,6} = 0,892$, et $\frac{0,892}{0,645} = 1,382$, coefficient intermédiaire entre ceux du mercure et de l'étain, place

qui paraît bien convenir au fer dans la série électro-chimique.

Pour le cuivre, on a l'atome chimique 3,96, dont le double est 7,92, et la densité du cuivre étant 8,79, on obtient $\frac{7,92}{8,79} = 0,901$, et $\frac{0,901}{0,645} = 1,396$. Le coefficient électro-chimique du cuivre serait, d'après cela, tant soit peu plus grand que celui du fer, tandis que le contraire devrait avoir lieu, d'après l'ordre de ces deux métaux dans la série électro-chimique; mais les petites irrégularités qui peuvent modifier jusqu'à un certain point la loi de la densité des corps solides ou du volume de leurs molécules pourraient bien altérer à cet égard l'ordre entre deux métaux, d'ailleurs aussi peu différents par rapport à la qualité dont il s'agit, et la grande distance du fer de son point de fusion pourrait tendre en particulier à diminuer le volume de sa molécule au-dessous de celui qui lui appartiendrait dans un état entièrement comparable avec les autres métaux. J'ajouterai que cette anomalie disparaîtrait par de petits changements dans les données; elle n'aurait plus lieu, par exemple, selon l'estimation récente de l'atome du fer, 3,29 environ, de MM. Svanberg et Norlin, au lieu de 3,39.

L'atome chimique du nickel étant 3,70, et son double 7,40, et sa densité pouvant être estimée de 8,40, on a $\frac{7,40}{8,40} = 0,881$, et $\frac{0,881}{0,645} = 1,366$, coefficient électro-chimique un peu moindre que ceux du fer et du cuivre.

Le double de l'atome de cobalt est 2,3, 69 = 7,38, et sa densité à peu près 8,5; on en déduit $\frac{7,38}{8,5} = 0,868$, et $\frac{0,868}{0,645} = 1,346$, coefficient électro-chimique peu différent de celui du nickel, dont le cobalt s'approche par ses propriétés.

L'atome du zinc est 4,03, et son double 8,06; sa densité étant à peu près 7, on aura $\frac{8,06}{7} = 1,151$, et $\frac{1,151}{0,645} = 1,785$, coefficient un peu plus fort que celui que nous avons trouvé pour le plomb, ainsi que cela doit être pour un métal qui, par le rôle qu'il joue dans les chaînes galvaniques, se montre le plus électro-positif des métaux ordinaires.

L'atome chimique du manganèse est 3,146; en en prenant le double, on a 6,292; et comme sa densité est estimée 8,01, on aura $\frac{6,292}{8,01} = 0,785$, et $\frac{0,785}{0,645} = 1,218$, coefficient qui suppose ce métal un peu plus négatif que le mercure; l'analogie du fer nous aurait peut-être porté à le regarder comme plus positif, mais on sait que le manganèse offre dans ses combinaisons avec l'oxygène des propriétés qui le distinguent beaucoup du fer, et le rapprochent de quelques autres substances très-négatives.

Pour quelques autres des métaux ordinaires, la constitution de la molécule m'a paru douteuse, à cause des incertitudes qui peuvent rester sur leur rang dans la série électro-chimique, et par quelques autres raisons que j'ai expliquées en détail dans mon Mémoire. Tels sont d'abord le bismuth et l'antimoine, pour le premier desquels les chimistes ne sont pas même encore d'accord sur le poids atomique qu'on doit lui attribuer. Le tungstène, le molybdène et le chrome, en prenant pour molécule leur atome chimique même, présentent un volume moléculaire peu différent de l'un à l'autre, ainsi qu'on pouvait s'y attendre d'après l'analogie de leurs propriétés; mais ce volume supposerait ces trois métaux placés dans la série électro-chimique à côté des métaux les plus électro-négatifs, résultat qui ne paraît pas admissible; et si l'on admet le redoublement de cet atome, on est conduit, au contraire, à un volume moléculaire trop considérable, et par là à une qualité électro-positive trop élevée pour être attribuée à ces métaux, ce qui paraîtrait indiquer une composition de molécule intermédiaire entre l'atome simple et le double atome, sur laquelle je n'ai cru pouvoir proposer aucune hypothèse dans l'état actuel de nos connaissances.

Quant à quelques autres métaux moins connus et dont la densité, même à l'état de pureté, ne paraît pas encore bien constatée, je me suis abstenu de toute discussion sur la manière de leur appliquer les lois des volumes atomiques.

Je me suis occupé, au contraire, particulièrement du potassium et du sodium, dont la considération devenait importante pour mon objet, à cause de leur qualité éminemment électro-positive. L'atome chimique du sodium est, selon M. Berzelius, 2,91 ; mais M. Regnault a été conduit, par des considérations relatives à la chaleur spécifique des chlorures, à admettre la réduction de cet atome à la moitié 1,455, et je trouve qu'en prenant cet atome pour la molécule intégrante même du sodium, on en déduit, pour le volume moléculaire ou pour son coefficient électro-chimique, une valeur qui paraît bien lui convenir. En effet, la densité du sodium étant 0,97 selon MM. Gay-Lussac et Thenard, on a $\frac{1,455}{0,97} = 1,500$, et $\frac{1,500}{0,645} = 2,325$, nombre d'un tiers environ plus élevé que celui du zinc, le plus positif des métaux ordinaires.

Quant au potassium, son atome chimique, selon M. Berzelius, est 4,90 ; mais j'ai fait remarquer depuis longtemps, par des considérations purement chimiques (*Mémoire sur la théorie des proportions déterminées,* tome XXVI de l'Académie de Turin), que l'atome du potassium devait être probablement réduit, relativement à celui du sodium, à la moitié de celui adopté par M. Berzelius, et puisque nous avons vu qu'il y avait des raisons de prendre pour l'atome du sodium la moitié de l'atome de M. Berzelius, il faudra, en suivant la même analogie, réduire l'atome du potassium au quart de 4,90, c'est-à-dire à 1,225. Mais, quel que soit le véritable atome chimique du potassium, en attribuant cette valeur 1,225 à sa molécule solide, on en déduit pour le volume de cette molécule, ou pour le coefficient électro-chimique du potassium, un nombre peu différent de celui que nous avons trouvé pour le sodium, ainsi que l'analogie des propriétés paraît l'exiger ; savoir, comme la densité du potassium est 0,86, on a $\frac{1,225}{0,86} = 1,424$, et $\frac{1,424}{0,645} = 2,209$, volume moléculaire seulement un peu moindre que celui du sodium, soit qu'en effet le potassium soit un

peu moins électro-positif que le sodium, soit que l'ordre réel entre ces deux métaux relativement à cette qualité soit ici en apparence renversé par des circonstances particulières de la constitution de leurs molécules, ainsi que cela est possible pour deux substances très-peu différentes entre elles à cet égard.

Trois autres substances reconnues comme jouissant à un haut degré de la faculté électro-négative, et formant à cet égard un groupe très-naturel, savoir l'iode, le chlore et le brome, m'ont aussi présenté une analogie dans l'application de mes principes à la détermination de leur volume moléculaire; il s'est trouvé que, pour rendre raison de leur qualité électro-chimique, il fallait admettre pour toutes trois la division de l'atome chimique en quatre, dans la formation de leur molécule intégrante à l'état solide ou liquide. Ainsi, l'atome chimique de l'iode est 7,90, et son quart 1,975; la densité de l'iode étant 4,95, selon M. Gay-Lussac, on a $\frac{1,975}{4,95} = 0,399$, et $\frac{0,399}{0,645} = 0,618$, nombre d'après lequel l'iode se trouve plus électro-négatif que l'or, le platine, etc., comme cela doit être. L'atome du chlore est, comme on sait, 2,21; en en prenant le quart pour la molécule, on a 0,5525. La densité du chlore à l'état solide n'est pas connue; mais selon les expériences de M. Faraday, celle à l'état liquide est 1,33, en prenant pour unité celle de l'eau; en supposant que le chlore se condense un peu en se congelant, comme la plupart des corps simples, nous pouvons prendre d'après cela 1,4 pour la densité, approximation qu'aurait le chlore à l'état solide, dans lequel nous devons le comparer aux corps précédents. On aura ainsi pour le volume moléculaire du chlore $\frac{0,5525}{1,4} = 0,395$, et $\frac{0,395}{0,645} = 0,612$, nombre fort peu différent de celui que nous avons trouvé pour l'iode. L'atome chimique assigné au brome est 4,89, et son quart 1,222; la densité de cette substance n'a été déterminée que dans l'état liquide, et elle a été trouvée d'environ 2,98; nous pouvons donc prendre 3

en nombre rond pour la densité que le brome aurait prochainement à l'état solide : on aura d'après cela $\frac{1,222}{3} = 0,407$, et $\frac{0,407}{0,645} = 0,632$, nombre d'après lequel le brome serait seulement un peu moins négatif que le chlore et l'iode. Au reste, les incertitudes qui restent encore sur la véritable densité du chlore et du brome à l'état solide, ainsi que les irrégularités qui peuvent dépendre de la constitution particulière de la molécule de chaque corps, ne permettent de regarder ces déterminations que comme approximatives, et n'excluent pas la possibilité d'une transposition dans l'ordre des trois substances dont nous venons de parler, relativement à leur qualité électro-chimique.

Les dernières substances auxquelles j'ai appliqué les principes indiqués sur le volume moléculaire sont le soufre, le phosphore et le carbone. L'atome chimique de soufre, selon M. Berzelius, est 2,01 ; et comme la densité du soufre est aussi à peu près 2,01, en prenant celle de l'eau pour unité, le quotient de l'atome, considéré comme molécule intégrante, par la densité, serait 1, et l'on aurait, pour le volume moléculaire du soufre, en prenant pour unité celui de l'or, $\frac{1}{0,645} = 1,550$. Cela supposerait au soufre, comparativement aux métaux dont nous nous sommes occupés ci-dessus, un pouvoir électro-positif plus considérable qu'on ne peut le lui accorder, d'après sa manière de se comporter dans les combinaisons. Mais admettons que la molécule solide de soufre ne soit que la moitié de l'atome chimique, savoir 1 environ, en prenant pour unité l'atome de l'oxygène, le volume moléculaire ou le coefficient électro-chimique du soufre se réduira aussi à la moitié du précédent, savoir, 0,775, relativement à celui de l'or ; le soufre sera ainsi un peu plus négatif que le platine et les métaux congénères, mais un peu moins que le chlore, ce qui paraît bien être le rang qu'on peut lui assigner à cet égard. On peut donc admettre cette division de l'atome en 2, pour former la molécule du soufre, comme la constitution la plus sim-

ple qu'on puisse lui assigner, pour rendre à peu près raison des propriétés électro-chimiques de cette substance.

L'atome du phosphore, selon M. Berzelius, est 1,96, et sa densité environ 1,77; si l'on prenait l'atome même pour molécule, on aurait $\frac{1,96}{1,77} = 1,107$, et le coefficient électro-chimique du phosphore serait $\frac{1,107}{0,645} = 1,716$, ce qui placerait le phosphore à côté des métaux ordinaires les plus positifs. Cela ne paraît pas admissible; mais, en supposant la molécule égale à la moitié seulement de l'atome chimique, savoir, à 0,98, on réduit aussi à la moitié les nombres précédents, savoir, on a $\frac{0,98}{1,77} = 0,553$, et $\frac{0,553}{0,645} = 0,858$. Le phosphore sera alors un peu plus électro-positif que le soufre, ainsi que toutes ses propriétés paraissent l'indiquer, mais placé d'ailleurs à peu près au rang des métaux ordinaires les plus électro-négatifs.

Le carbone se présente à nous sous deux modifications, existant probablement dans une constitution différente de la molécule, relativement à son atome chimique simple, savoir, le charbon et le diamant. La densité du charbon, telle qu'elle serait indépendamment de l'état plus ou moins poreux et divisé, sous lequel nous pouvons l'obtenir, n'a pas encore été déterminée d'une manière bien certaine; je crois devoir me borner à considérer le carbone à l'état de diamant, sous lequel seul sa densité est bien connue. L'atome chimique du carbone, en supposant l'acide carbonique formé de 1 atome de carbone et 2 d'oxygène, est, comme on sait, 0,75, celui de l'oxygène étant pris pour unité. Quelques chimistes supposent l'acide carbonique formé de 1 atome de carbone et 1 d'oxygène, et réduisent par là l'atome du carbone à moitié de ce nombre-là. Mais l'application de la loi des chaleurs spécifiques des corps gazeux composés, que j'ai déduite des expériences de Dulong (*Bulletin de Férussac*, février 1830), me paraît mettre à peu près hors de doute que l'atome du carbone analogue à celui de l'oxygène à l'état de gaz est réellement

celui qui lui est assigné par la première de ces suppositions. Au reste, il ne s'agit pas ici de savoir quel est le véritable atome chimique du carbone, mais quelle est, dans l'état solide sous lequel nous voulons le considérer, savoir, dans le diamant, la molécule intégrante qu'on doit lui attribuer comparativement à celle de l'or. Pour rendre raison de ses propriétés électro-chimiques, ce serait encore une autre question, étrangère à notre objet présent, que celle de l'application de la loi des chaleurs spécifiques aux substances charbonneuses à l'état solide. La densité du diamant est à très-peu près 3,5 ; si l'on admettait pour sa molécule l'atome chimique même 0,75, on aurait $\frac{0,75}{3,5} = 0,2143$, et le volume moléculaire du carbone dans le diamant, en prenant pour unité celui de l'or, ou son coefficient électro-chimique, serait $\frac{0,2143}{0,6455} = 0,3323$. Cette valeur est évidemment trop petite, puisqu'elle supposerait le carbone plus négatif que l'iode, le chlore, etc. Admettons donc que la molécule du carbone dans le diamant est double de cet atome, savoir, est 1,50 ; le volume moléculaire déduit de la densité deviendra aussi double, savoir, on aura $\frac{1,50}{3,5} = 0,429$ et $\frac{0,429}{0,645} = 0,665$. Le carbone sera ainsi placé dans la série électro-chimique entre le groupe du chlore et de l'iode, substances pour lesquelles nous avons trouvé le coefficient à peu près commun, 0,61 ou 0,62, et le soufre pour lequel nous avons fixé ce coefficient à 0,775.

§ II. — *Connexion des volumes moléculaires des corps avec leurs nombres affinitaires et leurs pouvoirs neutralisants.*

Dans le paragraphe précédent nous avons établi approximativement le coefficient électro-chimique du volume des molécules d'un nombre de corps assez considérable, à l'état solide, coefficient que nous avons supposé dépendre du rang occupé par ces corps dans l'échelle de la qualité électro-chimique, qui en règle les rapports d'affinité, ou de ce que

nous avons désigné par le nom de *nombre affinitaire*. Nous pouvons maintenant comparer ces coefficients avec les pouvoirs neutralisants positifs ou négatifs, tels que je les ai déduits, pour quelques-unes de ces substances, dans mon Mémoire cité plus haut, publié en 1835 (*Annales de Chimie et de Physique*, avril 1836) de leurs proportions dans les composés neutres qui en sont formés. En effet, ces pouvoirs ne sont eux-mêmes que les nombres affinitaires comptés en partant d'un point déterminé de leur échelle, qui est celui de la neutralité, en dessus ou en dessous de ce point. Nous chercherons à établir par là la relation que les nombres affinitaires mêmes ont avec les coefficients électro-chimiques moléculaires, de manière à passer de la détermination de ces coefficients à celle du nombre affinitaire, et par là du pouvoir neutralisant de chaque substance, et réciproquement de celle-ci à la première, ainsi que nous nous le sommes proposé au commencement de ce Mémoire.

Dans cette vue, nous devons d'abord fixer approximativement la position du point de la neutralité ou zéro des pouvoirs neutralisants dans la série des coefficients électro-chimiques que nous avons adoptés. Pour cela, nous observerons que, d'après les déterminations du Mémoire cité, le carbone a un pouvoir positif fort peu considérable, savoir, 0,06, et le chlore un pouvoir négatif exprimé par — 0,15, en prenant pour unité le pouvoir négatif de l'oxygène. Ainsi, l'intervalle entre ces deux substances, quant au pouvoir neutralisant, sera exprimé par $0{,}15 + 0{,}06 = 0{,}21$, et le point de la neutralité partagera cet intervalle en deux parties, qui sont entre elles comme 15 est à 6, ou comme 5 à 2; si l'on suppose que, pour ces distances peu considérables du point de la neutralité, les différences du coefficient électro-chimique, quelle que soit sa dépendance des nombres affinitaires ou des pouvoirs neutralisants, gardent entre elles à peu près la même proportion que les différences entre ces derniers, le point de la neutralité devra

partager de même l'intervalle $0,665 - 0,612 = 0,053$ entre les coefficients électro-chimiques que nous avons trouvés pour ces deux corps, en deux parties, dans le rapport de 5 à 2, qui seront 0,038 et 0,015; ainsi, le coefficient électro-chimique d'une substance qui serait placée au point même de la neutralité serait

$$0,612 + 0,038 = 0,665 - 0,015 = 0,650.$$

Cela posé, admettons pour un moment que les nombres affinitaires soient représentés immédiatement par les coefficients électro-chimiques des volumes moléculaires, tels que nous les avons établis pour les différentes substances que nous avons examinées, c'est-à-dire que les coefficients soient proportionnels aux nombres affinitaires, ce qui est l'hypothèse la plus simple que l'on puisse suivre à cet égard; nous pourrons chercher quel serait, dans ce cas, le nombre affinitaire qu'on devrait attribuer à l'oxygène, en prenant pour unité le nombre appartenant à l'or. Il ne s'agit, pour cela, que de comparer le pouvoir neutralisant d'une autre substance, exprimé en parties de celui de l'oxygène, avec le coefficient électro-chimique du volume moléculaire de cette substance. Nous choisirons pour cette substance le potassium, qui, étant une des substances les plus positives parmi celles dont nous connaissons la densité à l'état solide, doit nous fournir des nombres plus considérables, et, par là, moins affectés des irrégularités accidentelles provenant des erreurs des observations. J'ai trouvé, dans le travail cité, son pouvoir neutralisant égal à $+ 0,67$, en prenant pour unité le pouvoir négatif de l'oxygène, ce qui revient à dire que le pouvoir neutralisant du potassium est au pouvoir négatif de l'oxygène, abstraction faite de signe, comme 0,67 à 1, les deux pouvoirs étant exprimés dans une unité commune quelconque. Maintenant, en prenant pour unité le nombre affinitaire de l'or, la distance du potassium au point de la neutralité dans l'échelle de ces nombres, d'après

ce que nous avons trouvé pour les coefficients électro-chimiques, qui, dans notre hypothèse actuelle, représentent les nombres affinitaires, est $2,209 - 0,650 = 1,559$, ou avec deux décimales $1,56$; nous aurons donc, pour déterminer la distance x de l'oxygène au point de la neutralité, dans l'échelle des nombres affinitaires, en prenant celui de l'or pour unité, la proportion $0,67 : 1 :: 1,56 : x$; d'où $x = \frac{1,56}{0,67} = 2,33$; et comme cette distance doit être prise négativement, ou au-dessous du point de la neutralité, il s'ensuivrait que le nombre affinitaire de l'oxygène, en prenant pour unité celui de l'or, devrait être $0,65 - 2,33 = -1,68$, c'est-à-dire négatif, résultat absurde, et qui montre que l'hypothèse de la proportionnalité des nombre affinitaires avec les coefficients électro-chimiques moléculaires n'est pas admissible. Cependant le nombre affinitaire doit être, selon nos considérations précédentes, une fonction des coefficients électro-chimiques, croissant avec eux, et l'hypothèse la plus simple et la plus probable après celle de la proportionnalité immédiate est que le premier soit représenté par une certaine puissance de ces derniers, dont il faudra déterminer l'exposant. Il est facile de voir que cet exposant doit être inférieur à l'unité, et même à $\frac{1}{2}$, pour que le nombre affinitaire de l'oxygène qu'on en déduira ne se trouve pas négatif; mais la fraction simple immédiatement inférieure à $\frac{1}{2}$, c'est-à-dire $\frac{1}{3}$, se trouve satisfaire à cette condition, et donner même pour l'oxygène un nombre affinitaire admissible, en sorte qu'il devient très-probable que c'est celle à laquelle il faut s'en tenir pour la valeur de cet exposant, c'est-à-dire qu'on peut représenter les nombres affinitaires par les racines troisièmes des coefficients électro-chimiques moléculaires. En effet, nous aurons alors $\sqrt[3]{2,209} = 1,303$ pour le nombre affinitaire du potassium; $\sqrt[3]{0,65} = 0,866$ pour celui répondant au point de la neutralité, et $1,303 - 0,866 = 0,437$ pour

la distance du potassium au point de la neutralité dans l'échelle des nombres affinitaires ; on en déduit la proportion $0,67 : 1 :: 0,457 : x$; d'où $x = \frac{0,457}{0,67} = 0,652$, distance de l'oxygène au point de la neutralité, ce qui donne $0,866 - 0,652 = 0,214$ pour le nombre affinitaire de l'oxygène, en prenant pour unité celui de l'or. Ce nombre paraît convenir fort bien, comparativement à ceux des autres corps que nous avons examinés dans la première section, à une substance aussi négative que doit être l'oxygène par rapport à tous les corps connus. Les nombres affinitaires de différents corps seraient donc, d'après cela, proportionnels aux racines cubiques des coefficients électro-chimiques des volumes de leurs molécules ; cela revient à dire que ces coefficients, ou les volumes mêmes des molécules, en prenant pour unité celui appartenant à une substance déterminée, telle que l'or, sont représentés par les cubes des nombres affinitaires, et que, par conséquent, la distance entre les centres des molécules dans les corps solides, distance qui est elle-même comme la racine cubique de ce volume, est simplement proportionnelle au nombre affinitaire de la substance. Cette relation entre les volumes des molécules et le nombre affinitaire est, au reste, celle même à laquelle j'avais été conduit dans mon ancien Mémoire sur les densités de corps (*Bulletin de Férussac*, janvier 1828), par des considérations différentes de celles que je viens d'exposer.

En adoptant ce système, et attribuant ainsi à l'oxygène le nombre affinitaire 0,214, en parties de celui de l'or pris pour unité, on observera que le coefficient électro-chimique moléculaire de l'oxygène devra être $(0,214)^3 = 0,0098$, ou à très-peu près 0,01 ; savoir le volume de la molécule de l'oxygène ne serait que la centième partie de celui de la molécule de l'or si l'oxygène devenait solide ; d'où il suit que si la molécule de l'oxygène conservait en cet état le même rapport à celle de l'or que l'on admet entre les atomes chimiques de ces substances, savoir, d'environ 1 à $12\frac{1}{2}$, la

densité de l'oxygène solide devait être $\frac{100}{12,5}$ ou 8 fois celle de l'or; et si, comme nous l'avons supposé pour le chlore, l'iode et le brome, l'atome de l'oxygène se partageait en quatre pour former sa molécule solide, la densité de l'oxygène serait encore double de celle de l'or. Au reste, je dois remarquer ici qu'on ne peut compter sur une grande exactitude dans cette détermination du nombre affinitaire, et du coefficient du volume moléculaire de l'oxygène; car, d'après la manière dont ces nombres se déduisent de ceux que nous avons attribués aux substances qu'on peut obtenir à l'état solide, un petit changement dans ces derniers en produirait un très-considérable dans ceux calculés pour l'oxygène; mais par cette raison même, le degré de justesse de ces nombres relatifs à l'oxygène doit influer peu sur celle des résultats auxquels on les fera servir de base relativement au autres substances.

A l'aide de ces différentes données, nous sommes maintenant en état de calculer le pouvoir neutralisant qui doit appartenir aux substances dont nous avons déterminé le coefficient électro-chimique, afin de le comparer au pouvoir neutralisant de celles de ces substances pour lesquelles ce pouvoir ait été établi directement d'après la composition des corps neutres qui en sont formés, selon les considérations dont j'ai fait usage dans mon Mémoire de 1835 cité ci-dessus; ou bien réciproquement, nous pourrons calculer, en partant de ces pouvoirs neutralisants directement fixés, le nombre affinitaire, et par là le coefficient électro-chimique ou le volume de la molécule que doivent présenter ces substances à l'état solide pour le comparer avec celui que nous avons déduit pour chacune d'elles de la masse supposée de leur molécule et de leur densité à l'état solide, et examiner jusqu'à quel point il y aura accord entre ces deux genres de recherches.

En effet, si l'on désigne par C le coefficient électro-chimique trouvé pour une substance quelconque, ou le volume

de sa molécule, en prenant pour unité le volume moléculaire de l'or, et par A le nombre affinitaire qui lui répond, on aura d'abord, selon la relation que nous avons admise entre ces deux quantités, $A = \sqrt[3]{C}$. Soustrayant de A le nombre 0,866 que nous avons adopté pour le nombre affinitaire du point de la neutralité, en prenant pour unité celui de l'or, nous aurons $A - 0{,}866$ pour la distance du corps dont il s'agit, à ce point, dans l'échelle des nombres affinitaires. La distance de l'oxygène à ce point de la neutralité dans la même échelle, selon l'évaluation que nous en avons faite, étant 0,652, la distance du corps au même point, en prenant pour unité celle de l'oxygène, abstraction faite du signe, sera $\frac{A - 0{,}866}{0{,}652}$; or, c'est la distance ainsi exprimée que représente le pouvoir neutralisant du corps, en prenant pour unité celui négatif de l'oxygène; ainsi, en désignant le pouvoir neutralisant du corps que l'on considère par P, on aura $P = \frac{A - 0{,}866}{0{,}652}$. Cette valeur sera positive ou négative, selon que A est $>$ ou $<$ 0,866, c'est-à-dire selon que le nombre affinitaire sera supérieur ou inférieur à celui du point de la neutralité. En renversant ces formules, on a $A = 0{,}652$, $P + 0{,}866$, et $C = A^3$, formules par lesquelles en supposant P connu directement, on en pourra déduire le nombre affinitaire A et le coefficient électro-chimique moléculaire C, qui devrait lui répondre.

Parmi les substances dont nous avons déterminé dans le présent Mémoire le coefficient électro-chimique moléculaire, celles dont j'ai obtenu le pouvoir neutralisant, en prenant pour unité celui de l'oxygène, dans le Mémoire de 1835, sont le chlore, le carbone et le soufre. Pour le chlore, nous avons trouvé ci-dessus le coefficient électro-chimique $C = 0{,}612$; nous aurons donc pour son nombre affinitaire $A = \sqrt[3]{0{,}612} = 0{,}849$; donc on devrait avoir

$P = \frac{0,849 - 0,866}{0,652} = -\frac{0,017}{0,652} = -0,026$. Dans le Mémoire cité, j'ai trouvé pour ce pouvoir — 0,15 ; il y a donc ici écart considérable entre le résultat de notre calcul actuel et celui déduit directement des considérations relatives aux composés neutres dont le chlore fait partie ; mais il faut remarquer que cet écart tombe sur une différence assez petite en elle-même, entre deux points de l'échelle des nombres affinitaires, tels que le nombre appartenant au chlore et celui répondant au point de la neutralité, en sorte qu'une petite variation dans le nombre affinitaire d'un de ces points en produit une très-considérable relativement à la valeur de cette différence. L'écart devient beaucoup moins sensible par le calcul inverse, c'est-à-dire en déduisant du pouvoir neutralisant du chlore — 0,15 le nombre affinitaire que le chlore devrait présenter pour y satisfaire, selon les bases de notre calcul actuel. On a alors $A = 0,866 - 0,15$, $0,652 = 0,866 - 0,098 = 0,768$, au lieu de 0,849 ; et $C = (0,768)^8 = 0,453$ au lieu de 0,612. Les nombres affinitaires calculés par les deux genres d'observation sont à peu près comme 10 à 11, et les deux coefficients électro-chimiques comme 3 à 4 environ. Ce dernier écart est encore assez grand, mais on peut l'attribuer en partie à l'incertitude qui peut rester sur la densité que le chlore aurait à l'état solide, et qui sert de base à notre calcul.

Pour le carbone on a, d'après notre résultat déduit de la densité du diamant, $C = 0,665$; dans son nombre affinitaire, $A = \sqrt[8]{0,665} = 0,873$; on en tire pour le pouvoir neutralisant $P = \frac{0,873 - 0,866}{0,652} = \frac{0,007}{0,652} = 0,0107$ ou environ 0,011. Le pouvoir neutralisant que j'ai conclu dans le Mémoire cité de la considération de ses composés neutres est 0,06 ; il y a donc encore un écart entre les deux résultats semblable à celui que le chlore nous a présenté ; mais

encore ici la grandeur de l'écart n'est, en partie, qu'apparente, et occasionnée par la petitesse de la différence à laquelle on la rapporte; on a beaucoup plus de conformité dans la comparaison inverse; savoir, en posant $P = 0{,}06$, on en déduit $A = 0{,}06$, $0{,}652 + 0{,}866 = 0{,}0391 + 0{,}866 = 0{,}905$ pour le nombre affinitaire du carbone, au lieu de 0,873; la différence entre ces deux nombres n'est que d'environ $\frac{1}{27}$. Le coefficient électro-chimique correspondant devient $= (0{,}905)^3 = 0{,}741$, au lieu de 0,665; ces deux nombres sont entre eux à peu près comme 9 à 8. Ces différences entre les résultats des deux calculs, beaucoup moins considérables que pour le chlore, peuvent être rejetées sur les irrégularités que nous admettons dans l'application de notre loi aux divers corps particuliers. D'ailleurs, on ne peut pas compter non plus sur l'exactitude d'un nombre aussi peu considérable que 0,06 dans la détermination du pouvoir neutralisant du carbone, et peut-être ce nombre ne peut-il nous apprendre autre chose, sinon que le carbone est très-près du point de la neutralité dans l'échelle des nombres affinitaires.

Le coefficient électro-chimique moléculaire auquel nous avons été conduit ci-dessus pour le soufre est 0,775; son nombre affinitaire sera donc $\sqrt[3]{0{,}775} = 0{,}919$; on en déduit pour le pouvoir neutralisant

$$P = \frac{0{,}919 - 0{,}866}{0{,}652} = \frac{0{,}053}{0{,}652}\ 0{,}081.$$

J'ai trouvé dans mon Mémoire sur les pouvoirs neutralisants, 0,22 pour celui du soufre, nombre presque double; mais par le calcul inverse on a, en partant du pouvoir 0,22, $A - 0{,}22.0{,}652 + 0{,}866 = 0{,}143 + 0{,}866 = 1{,}009$, au lieu de 0,919, nombres qui ne diffèrent entre eux que d'environ $\frac{1}{10}$. De ce nombre affinitaire 1,009, on tire par le coefficient électro-chimique du soufre $(1{,}009)^3 = 1{,}027$, au

lieu de 0,775; ces deux nombres sont à peu près dans le rapport de 4 à 3. Cet écart est peut-être trop fort pour être attribué en entier à une irrégularité due à la nature particulière du soufre, et étrangère à la loi approchée que nous avons cherché à établir, et donne lieu à soupçonner que la division en deux de l'atome chimique du soufre, que nous avons admise comme la plus simple pour représenter approximativement, par le volume de sa molécule, le rang du soufre dans l'échelle électro-chimique, soit trop forte, et que cette molécule doive réellement être exprimée, relativement à l'atome chimique, par une fraction plus complexe et un peu plus grande que $\frac{1}{2}$, ce qui rendrait aussi son coefficient électro-chimique, et par là son nombre affinitaire un peu plus grand que celui auquel nous avons été conduit par la division indiquée. C'est un point qu'on ne pourra décider que par des recherches ultérieures.

Dans mon Mémoire de 1835 *sur les pouvoirs neutralisants déduits de la composition en poids des corps neutres*, j'avais aussi déterminé les pouvoirs neutralisants de deux substances qu'on n'a encore obtenues qu'à l'état gazeux, en sorte qu'on ignore absolument la densité qu'elles présenteraient à l'état solide; ces deux substances sont l'azote et l'hydrogène. En partant de ces pouvoirs neutralisants, on pourra aussi calculer, par les formules

$$A = 0{,}652,\quad P + 0{,}865 \quad \text{et} \quad C = A^3,$$

le nombre affinitaire, et par là le coefficient électro-chimique qui leur appartient, et par conséquent la densité qu'elles présenteraient à l'état solide dans une supposition quelconque sur la composition de leur molécule en cet état.

Le pouvoir neutralisant de l'azote que j'ai établi dans le Mémoire cité est $+ 0{,}47$; on aura donc pour son nombre affinitaire, en prenant pour unité celui de l'or, $A = 0{,}652 - 0{,}47 + 0{,}866 = 0{,}306 + 0{,}866 = 1{,}172$, et pour son

coefficient électro-chimique, $C = (1,172)^3 = 1,610$. C'est le volume qu'aurait la molécule de l'azote à l'état solide, en prenant pour unité le volume de la molécule de l'or, ce qui donne $1,61 . 0,645 = 1,038$ pour le volume de la molécule qui résulterait immédiatement de la division du poids de la molécule par la densité. Si cette molécule était l'atome même de l'azote, tel qu'on l'admet d'après la densité de son gaz par rapport à celui de l'oxygène, savoir 0,885, sa densité à l'état solide devrait être $\frac{0,885}{1,038} = 0,853$, en prenant pour unité celle de l'eau. Le nombre affinitaire 1,172, dont l'unité est celui de l'or, devient $\frac{1,172}{0,214} = 5,476$, en prenant pour unité celui de l'oxygène. On voit par ces évaluations, qu'autant qu'on peut compter sur l'exactitude de nos données, l'azote serait placé, par rapport à sa qualité électro-chimique, entre l'étain et le plomb.

Pour l'hydrogène, j'ai trouvé dans le même Mémoire, le pouvoir neutralisant 3,9, en prenant pour unité celui négatif de l'oxygène. On aura donc pour son nombre affinitaire, en prenant pour unité celui de l'or, $A = 3,9 . 0,652 + 0,866 = 2,543 + 0,866 = 3,409$, et pour son coefficient électro-chimique $(3,409)^3 = 39,6$; savoir, le volume de sa molécule sera environ quarante fois celui de la molécule de l'or, et sera par conséquent $39,6 . 0,645 = 25,5$, en l'exprimant par le quotient du poids de la molécule par la densité du corps rapportée à celle de l'eau. Ainsi, si la molécule de l'hydrogène à l'état solide était son atome chimique même 0,0625, en prenant pour unité celui de l'oxygène, sa densité dans cet état serait $\frac{0,0625}{25,5} = 0,00245$, c'est-à-dire la quatre-centième partie seulement de celle de l'eau. J'avais déjà fait remarquer dans mon Mémoire *sur la densité des corps solides*, lu à l'Académie de Turin, en 1824 (*Bulletin de Férussac*, janvier 1828), cette grande légèreté qui devait appartenir à l'hydrogène à l'état solide, et j'avais vu une confirmation de ce résultat dans le grand accroissement de volume que prend le mercure en passant à l'état d'amalgame avec l'hy-

drogène et l'azote sous l'influence de la pile voltaïque. Au reste, il est possible et même probable que si l'hydrogène venait à se solidifier, sa molécule se formerait par la réunion de plusieurs atomes, en sorte que sa densité deviendrait double, quadruple, etc., de celle que nous venons d'indiquer. Le nombre affinitaire 3,409, dont l'unité est celui de l'or, deviendrait $\frac{3,409}{0,214} = 15,93$, en prenant pour unité celui de l'oxygène. L'hydrogène est comme on voit, d'après ces résultats, le corps le plus électro-positif connu.

Mais, de même qu'en partant des pouvoirs neutralisants des substances dont la densité à l'état solide est inconnue, on peut calculer, comme on vient de voir, leur nombre affinitaire et leur coefficient électro-chimique moléculaire, on peut aussi réciproquement conclure, d'après la relation que nous avons admise, du volume moléculaire des corps qu'on a observés à l'état solide, le nombre affinitaire, et par là le pouvoir neutralisant qui leur appartient, ce qui n'a pas encore été déterminé directement, et cela au moyen des formules

$$A = \sqrt[3]{C}, \qquad P = \frac{A - 0,866}{0,652},$$

que nous avons déjà employées pour le chlore, le carbone et le soufre. J'ai rassemblé dans la Table suivante les résultats de ce calcul pour toutes les substances dont j'ai cru pouvoir déterminer le volume moléculaire avec une approximation suffisante dans le premier paragraphe. La première colonne de cette Table contient l'indication des volumes moléculaires mêmes, tels qu'on les obtient par la division immédiate de la masse de la molécule que j'ai supposée à chaque substance, en prenant pour unité l'atome de l'oxygène, par sa densité rapportée à celle de l'eau; la deuxième, les valeurs des mêmes volumes, en prenant pour unité le volume moléculaire de l'or ou les quotients des nombres de la première colonne par 0,645; la troisième, les

nombres affinitaires qui s'en déduisent, ou les racines cubiques des nombres de la deuxième. J'ai aussi marqué, à la tête de cette colonne, le nombre affinitaire de l'oxygène dans la même unité, 0,214, comme servant de base au calcul des colonnes suivantes. La quatrième colonne contient les pouvoirs neutralisants, calculés d'après ces nombres affinitaires, par la formule susindiquée, en prenant pour unité le pouvoir neutralisant de l'oxygène. J'ai ajouté une cinquième colonne dans laquelle les nombres affinitaires qui, dans la troisième colonne, avaient celui de l'or pour unité, sont réduits à avoir pour unité le nombre affinitaire de l'oxygène, en les divisant tous par 0,214. On peut regarder cette Table comme présentant les résultats de toutes les recherches contenues dans ce Mémoire. Je n'y ai point ajouté l'indication des pouvoirs neutralisants, trouvés directement pour quelques-unes de ces substances, ainsi que pour l'azote et l'hydrogène, ni les nombres affinitaires et coefficients électro-chimiques qu'on en peut déduire, comme on a vu ci-dessus, ces déterminations étant comme étrangères à l'objet du présent Mémoire, et n'ayant été rapportées que pour servir de points de comparaison entre ces deux genres de recherches. Les différentes substances sont placées, au reste, dans ce tableau, selon l'ordre même de leurs nombres affinitaires en allant des plus négatives aux plus positives.

NOMS DES SUBSTANCES.	VOLUMES moléculaires déduits immédiatem. de la masse de la molécule divisée par la densité.	VOLUMES moléculaires en prenant pour unité celui de l'or, ou coefficient électro-chimique.	NOMBRES affinitaires, en prenant pour unité celui de l'or.	POUVOIRS neutralisants, en prenant pour unité celui négatif de l'oxygène.	NOMBRES affinitaires, en prenant pour unité celui de l'oxygène.
Oxygène.....	"	"	0,214	— 1,000	1,00
Chlore.....	0,395	0,612	0,849	— 0,026	3,97
Iode.....	0,399	0,618	0,852	— 0,021	3,98
Brome.....	0,407	0,632	0,859	— 0,011	4,01
Point de neutralité.	"	"	0,866	"	4,05
Carbone (diamant).	0,429	0,665	0,873	+ 0,011	4,07
Soufre.....	0,500	0,775	0,919	0,081	4,29
Phosphore.....	0,553	0,858	0,950	0,129	4,44
Palladium.....	0,569	0,882	0,959	0,143	4,48
Platine..... Iridium.....	0,573	0,889	0,962	0,147	4,50
Rhodium.....	0,586	0,909	0,969	0,158	4,53
Osmium.....	0,638	0,989	0,996	0,199	4,65
Or..... Argent.....	0,645	1,000	1,000	0,206	4,67
Manganèse.....	0,785	1,218	1,068	0,310	4,99
Mercure.....	0,817	1,266	1,082	0,331	5,06
Arsenic.....	0,817	1,267	1,082	0,331	5,06
Cobalt.....	0,868	1,346	1,104	0,365	5,16
Nickel.....	0,881	1,366	1,109	0,373	5,18
Fer.....	0,892	1,382	1,114	0,380	5,21
Cuivre.....	0,901	1,396	1,118	0,386	5,22
Étain.....	1,008	1,563	1,161	0,452	5,43
Plomb.....	1,135	1,760	1,207	0,523	5,64
Zinc.....	1,151	1,785	1,213	0,532	5,67
Potassium.....	1,424	2,209	1,303	0,670	6,09
Sodium.....	1,500	2,325	1,325	0,704	6,19

§ III. — *Comparaison des résultats contenus dans ce Mémoire avec les travaux de quelques physiciens sur le même sujet.*

Avant mon Mémoire sur les densités des corps solides lu à l'Académie de Turin en 1824, personne, que je sache, ne s'était occupé directement de chercher une relation entre la densité des corps et la masse de leurs atomes, ou, ce qui revient au même, de comparer le volume des atomes des différents corps entre eux, si ce n'est MM. Royer et Dumas dans un Mémoire publié dans le *Journal de Physique*, juin 1821, et dont je n'ai eu connaissance qu'après avoir achevé le travail qui a fait l'objet de mon Mémoire cité, et qui renfermait déjà les idées auxquelles j'ai donné un nouveau développement dans celui-ci. Postérieurement à la publication de ce Mémoire-là, M. Persoz a exposé, dans un Mémoire présenté à l'Académie des Sciences de Paris (*Comptes rendus* de cette Académie, 2e semestre de 1836), des considérations sur la densité des corps solides et liquides, auxquelles il a donné ensuite plus d'étendue dans son ouvrage intitulé : *Introduction à la Chimie moléculaire.* Mais les travaux les plus récents et les plus étendus sur les volumes atomiques des corps sont ceux de M. Herm. Kopp, qui les a désignés par le nom de *volumes spécifiques.* Il a fait connaître ses résultats, à cet égard, dans plusieurs Mémoires successifs, insérés dans les *Annales de Poggendorff* et dans les *Annales de Chimie et de Physique*, et dans un ouvrage à part, publié à Francfort, en 1841. Nous avons aussi, sur le même sujet, un travail de M. Schroder, dans les *Annales de Poggendorff*, 1840, n° 8, où il est parvenu à des résultats à peu près identiques avec ceux de M. Kopp. Ces différents auteurs se sont occupés principalement des volumes atomiques des corps composés, relativement à ceux de leurs composants, ce qui est étranger à notre objet présent; mais, pour cela, ils ont dû nécessaire-

ment chercher d'abord à déterminer les volumes atomiques des corps simples; et ce sont leurs résultats, à cet égard, qui sont seuls susceptibles d'être comparés avec ceux auxquels je suis parvenu dans mon Mémoire. Je suis entré dans d'assez grands détails sur cette comparaison dans ce troisième paragraphe. Ici je me contenterai de faire remarquer, en général, que les principales différences de leurs résultats d'avec les miens dérivent de ce qu'ils n'ont tenu aucun compte de l'influence de la qualité électro-chimique des corps, à laquelle j'ai accordé une si grande part dans mon travail. Les uns, comme MM. Royer et Dumas, et M. Persoz, ont dû admettre des volumes atomiques multiples les uns des autres par des nombres quelquefois très-grands pour les différentes substances; ils n'ont pas considéré explicitement ces rapports comme dus à des réunions ou divisions des atomes chimiques, telles que je les ai admises pour plusieurs d'entre elles; mais, s'ils en avaient eu l'idée, ils auraient dû donner à leur système une extension tout à fait improbable, pour rendre raison des grandes inégalités que ces volumes leur ont présentées, et qui sont, selon nous, la conséquence, en grande partie, de la différence de qualité électro-chimique entre les différents corps. Les autres, comme MM. Kopp et Schroder, ont admis les grandes différences de volumes atomiques que les différents corps nous présentent, lorsqu'on les rapporte immédiatement à leurs atomes chimiques, sans en chercher l'explication, ni dans des réunions ou divisions de ces atomes, ni dans aucune spécialement de leurs propriétés. Ils ont seulement remarqué une égalité approchée entre les volumes moléculaires ainsi déterminés, pour quelques substances analogues entre elles par leurs propriétés, et qu'ils ont réunis par groupes. Ces groupes sont formés de celles, parmi les substances simples, dans lesquelles j'ai admis la molécule comme constituée par leur atome chimique, ou par un même nombre de ces atomes, et qui, d'ailleurs, en raison de leur analogie,

doivent différer peu dans la qualité électro-chimique. Ces mêmes physiciens ont, au reste, lié cette égalité approchée entre les volumes atomiques des corps appartenant à un même groupe à l'idée de l'isomorphisme que ces corps présentent dans leur cristallisation, tandis que ceux dont les volumes atomiques sont très-différents ne peuvent, selon eux, appartenir à un même système cristallin ; mais on ne voit pas pourquoi les substances dont les molécules intégrantes seraient formées d'un même nombre d'atomes simples, et semblablement disposés, ne seraient pas susceptibles de prendre les mêmes formes cristallines, quelle que fût leur grandeur en volume, et ne seraient pas, par conséquent, isomorphes dans l'état d'isolement. Si donc quelques-unes des substances dans lesquelles MM. Kopp et Schroder ont cru trouver des volumes atomiques très-différents ont aussi des formes cristallines différentes, il est naturel de l'attribuer à ce que leurs molécules sont autrement constituées relativement à leurs atomes simples, c'est-à-dire offrent des réunions ou des divisions de leurs atomes chimiques, ainsi que nous l'avons admis. Je remarque ici, quant à ces divisions de l'atome chimique, qu'elles n'ont rien de contraire à l'idée qu'on peut se former de ce qu'on a désigné par ce nom, comme l'étymologie du nom d'*atome* pourrait le faire croire. En effet, l'évaluation des atomes chimiques des corps ne peut être que relative à l'atome d'un corps particulier qu'on prend pour unité, tel que l'oxygène ; la grandeur qu'on leur attribue ne peut être qu'un rapport de masse qui a lieu également, soit entre un atome simple du corps et un atome simple d'oxygène, soit entre un nombre quelconque égal d'atomes simples de ces deux substances, et, par conséquent aussi, entre une molécule composée d'un certain nombre d'atomes simples et la molécule de l'oxygène, supposée formée d'un nombre égal de ces atomes: ainsi, lorsqu'on parle de division de l'atome chimique, on doit entendre une réduction des atomes composants à un

nombre moindre que celui constituant la molécule de l'oxygène avec laquelle on le compare.

En introduisant dans la théorie des volumes moléculaires entre les réunions et divisions d'atomes, pour former les molécules physiques des corps, la considération de leur qualité électro-chimique, ou de ce que j'ai appelé leurs *nombres affinitaires*, je crois avoir, d'un côté, ajouté à cette théorie un complément nécessaire, et sans lequel on ne pouvait rendre raison des faits observés, et ouvert, de l'autre, une voie nouvelle pour arriver à la détermination des degrés mêmes de cette qualité, ou de la grandeur des nombres affinitaires des différents corps, importants à connaître par leur liaison avec leurs pouvoirs neutralisants positifs ou négatifs dans les combinaisons. J'ai cherché à établir la relation entre ces nombres et ces pouvoirs, de manière à pouvoir comparer les valeurs de ces derniers, déduits des nombres affinitaires avec ceux que j'ai déterminés directement par les proportions des divers composants dans les corps neutres, dans un de mes Mémoires précédents. Au reste, la partie de mon Mémoire relative à cette dernière application ne doit être regardée que comme un premier essai, dont on pourra rectifier et étendre les résultats à mesure qu'on aura acquis des connaissances plus précises sur les points qui font l'objet de ces deux genres de recherches.

L'étude du volume moléculaire des corps composés, dont je me propose de m'occuper dans d'autres Mémoires subséquents, formera aussi un complément essentiel aux recherches contenues dans celui-ci, en fournissant de nouvelles données pour déterminer les coefficients électro-chimiques moléculaires des composants de ces corps, d'une manière plus exacte que nous n'avons pu le faire par la considération de chaque substance simple à l'état isolé.

EXPÉRIENCES

Sur la densité de la glace à différentes températures;

PAR M. BRUNNER FILS (de Berne).

L'eau à l'état solide a de tout temps attiré l'attention des savants, non-seulement parce que la glace joue un grand rôle dans l'économie de la nature, mais aussi parce qu'on est frappé de la différence des formes sous lesquelles le même corps se présente suivant les circonstances. C'est pour cela que l'étude de la glace date des premiers temps de la physique expérimentale. C'est en étudiant la glace que les académiciens de Florence parvinrent à la première notion scientifique de la chaleur rayonnante, et que, plus tard, on s'est fait une idée nette de la chaleur latente. Dans les derniers temps enfin, depuis que l'on cherche dans les glaciers l'explication de grands phénomènes géologiques, on a même avancé que l'étude des propriétés physiques de la glace était une des tâches les plus importantes de la physique actuelle.

Une étude exacte des changements que la glace subit par l'effet d'une différence de température ne serait certainement pas sans importance pour toute théorie des glaciers, et, relativement à la physique en général, elle est d'autant plus désirable, qu'aux différentes époques de la science on a émis, à ce sujet, des idées très-contradictoires, et que, jusqu'à ce jour, la question de savoir si la glace se dilate ou se contracte par le froid n'est pas même tranchée.

Malgré l'intérêt que devait exciter la connaissance du changement que la glace subit par l'abaissement de la température, surtout depuis que M. Forbes a rayé, pour ainsi dire, la glace de la catégorie des corps solides (1), il paraît

(1) *The glacier theory*. Edimb. Rev., 1842. — Voyez *Bibl. univ.*, décembre 1842, page 338.

que, jusqu'à l'année dernière, l'ancienne expérience de Heinrich n'avait pas été répétée.

En 1843, M. Petzholdt, de Dresde, a publié quelques expériences sur le changement de la densité de la glace par l'effet d'un changement de température (1). Il fit geler de l'eau dans une boîte d'argent, qu'il pesa à différentes températures dans l'éther. M. Petzholdt crut pouvoir déduire de ses expériences le fait inattendu, que *par le froid la glace se dilate*, sur quoi il fonda aussitôt une nouvelle théorie des glaciers.

Le froid continu que nous avons eu au mois de décembre dernier m'a engagé à entreprendre quelques expériences sur ce sujet. M. Magnus a bien voulu mettre à ma disposition ses instruments et son laboratoire.

Avant tout, il s'agissait de se procurer de la glace exempte de toute trace d'air, ce qui présentait de grandes difficultés. Lorsqu'on fait bouillir de l'eau distillée, et qu'ensuite on la fait geler, en se refroidissant, elle attire tant d'air, que la glace qui se forme est remplie de bulles qui s'accumulent surtout au centre de la masse. Je crus pouvoir éviter cela en versant de l'essence de térébenthine sur l'eau, dès qu'elle avait subi l'ébullition, de manière qu'elle n'eût aucune communication avec l'atmosphère. En effet, la glace, formée de cette manière, ne contenait point d'air; mais elle était fendillée dans toutes les directions, de sorte qu'elle n'était pas propre à l'usage auquel je la destinais. Lorsque, enfin, après les premiers jours de froid, on amena de grandes quantités de glace de rivière, j'eus le bonheur d'y trouver des morceaux qui étaient exempts de toute bulle d'air, et qui se prêtaient parfaitement bien aux expériences que j'allais entreprendre.

Je crus que le moyen le plus facile d'étudier le changement de volume produit dans la glace par l'abaissement de

(1) *Beitrage zur Geognosie von Tyrol*, 1843.

la température était de fixer directement la perte de poids qu'un morceau de glace subit dans un liquide à différentes températures.

Ce liquide a été d'abord de l'essence de térébenthine récemment rectifiée, plus tard du pétrole rectifié ; celui-ci est préférable, son poids spécifique étant moindre. J'ai trouvé que, surtout à des températures très-basses, il y avait quelque difficulté à déterminer exactement les pertes de poids de la glace dans l'essence de térébenthine, parce que, dans ce cas, la différence entre la densité de la glace et celle du liquide est trop petite. De plus, je fis la remarque que, dans l'essence de térébenthine, la glace fondait déjà à une température de —1°,5 centigrade, ce qui rendait impossible toute opération à cette température ou à une température plus élevée. Avec le pétrole cette circonstance n'a pas lieu.

Ce fait, que la glace fond dans l'essence de térébenthine déjà à 1°,5 au-dessous de zéro, est un effet de la solubilité de l'essence de térébenthine dans l'eau. La glace plongée dans l'alcool fond déjà à la température la plus basse que l'on puisse produire, parce que déjà, à cette température, l'affinité de l'eau pour l'alcool surpasse sa propre force de congélation. La manière dont la glace se comporte dans l'essence de térébenthine est tout à fait analogue ; et lorsqu'elle y fond à — 1°,5, la cause en est évidemment que l'affinité de l'eau pour cette essence surpasse, à cette température, sa force de congélation. Dans le pétrole, la glace fond à une température qui est si proche du point de congélation, que la différence ne peut guère être observée avec les thermomètres ordinaires ; nous en déduisons que la solubilité du pétrole dans l'eau est encore moindre que celle de l'essence de térébenthine. Une détermination exacte du point de liquéfaction de la glace dans différents liquides nous offre peut-être un moyen de déterminer la solubilité de tous ces liquides qui se dissolvent seulement en petites quantités dans l'eau, comme l'éther, les huiles essentielles, etc.

Un fait entièrement indépendant du phénomène dont je viens de parler, c'est la solubilité de la glace dans les liquides. Or, pour me persuader qu'aux températures auxquelles les expériences furent faites, les liquides employés ne dissolvent pas la glace, j'y pesai un morceau de glace, que j'y laissai ensuite séjourner pendant vingt-quatre heures. Au bout de ce temps, je le pesai derechef à la même température, et je trouvai de cette manière, qu'avec un morceau de glace de 2 286 milligrammes dans l'essence de térébenthine il y avait une différence de 1 milligramme; avec un morceau de 2 138 milligrammes dans le pétrole, il n'y en avait aucune. On peut donc admettre que la glace ne subit aucune altération dans les liquides mentionnés.

La densité des liquides à différentes températures a été trouvée en déterminant la perte de poids d'un morceau de verre, qu'on y plongea, et en examinant ensuite sa perte dans l'eau.

Il restait encore à étudier jusqu'à quel point la glace conduit la chaleur, pour être sûr que, dans les essais que j'allais entreprendre, elle prendrait complétement la température du milieu ambiant. Dans ce but, je plaçai un thermomètre dans de l'eau, que je laissai geler de manière que la boule du thermomètre fût enveloppée dans une couche de glace d'au moins 4 lignes d'épaisseur. Si l'on refroidit ce thermomètre à 10 degrés centigrades, et qu'on l'expose ensuite à l'air, il prend sa température de — 3 degrés dans l'espace d'une demi-heure; dans l'essence de térébenthine ou de pétrole, il se met, au bout de trois minutes, en équilibre avec la température de ces liquides.

La balance dont je me servais permettait d'apprécier le quart d'un milligramme; j'avais de même un thermomètre très-exact, qui indiquait des quarts de degré centigrade. Les expériences furent faites à une température qui naturellement était au-dessous de zéro.

Après ces recherches préparatoires, les expériences furent

exécutées de la manière suivante. Je fixai le morceau de glace à un cheveu, ce qui, dans toute la suite des expériences, a été une des opérations les plus délicates. J'en enlevai l'eau qui s'était formée par l'effet de la chaleur des mains; et quand le morceau fut resté suspendu au moins pendant une demi-heure dans l'air, je l'attachai au plateau court de la balance hydrostatique. La détermination du poids eut lieu par la méthode de la tare, c'est-à-dire que je plaçai sur l'autre plateau de la balance la tare suffisante pour établir l'équilibre. Alors je plongeai la glace dans le liquide, d'où elle ne devait plus être éloignée pour éviter une altération du poids qui aurait pu être causée par l'évaporation à l'air. La diminution du poids par l'immersion dans le liquide fut appréciée en ajoutant des poids sur le plateau auquel la glace était fixée; alors j'éloignai le liquide avec la glace, et je déterminai la pesanteur absolue du morceau de glace en le remplaçant par des poids.

J'entourai le liquide contenant la glace, d'un mélange frigorifique que je renouvelai de temps en temps, de sorte que le liquide fût maintenu à une température constante au moins pendant deux heures, et qu'on pût admettre que la température de la glace s'était tout à fait mise en équilibre avec celle du liquide.

Sans ôter le mélange frigorifique, je fixai de nouveau le cheveu qui portait la glace, au plateau court de la balance, et je déterminai la perte de son poids à cette basse température. Le thermomètre restant dans le liquide, pendant cette opération, en indiquait la température.

Dans les essais faits avec le pétrole, le morceau de verre qui servait à la détermination de la densité du liquide et qui était fixé à un cheveu comme la glace, restait durant toute l'expérience dans le liquide, pour qu'en l'y plongeant, on ne produisît pas un changement de température. Avec l'essence de térébenthine je fis une suite d'expériences à part, pour déterminer sa pesanteur spécifique à différentes températures.

Les résultats obtenus sont réunis dans les tableaux suivants :

I. — *Expériences faites avec le pétrole* (1).

NUMÉRO de l'expérience.	TEMPÉRATURE.	GLACE. Poids absolu de la glace.	GLACE. Perte de poids dans le pétrole.	Poids absolu du verre = 26110,25. Perte de poids du verre dans le pétrole.
1	— 0°,75	12894,25	11210,50	6776,2
2	— 14,00	12894,25	11332,50	6859,0
3	— 0,75	12894,25	11220,00	6783,0
4	— 16,50	12894,25	11365,50	6878,5
5	— 14,50	12894,25	11352,25	6873,5
6	— 3,30	25258,00	22011,75	6794,5
7	— 19,50	25258,00	22319,50	6900,0
8	— 4,50	25258,00	22010,00	6799,0

Température.	Perte de poids du morceau de verre dans l'eau.
+ 5°,1	8504,5
+ 15,0	8500,0

II. — *Expériences faites avec l'essence de térébenthine.*

NUMÉRO de l'expérience.	TEMPÉRATURE.	POIDS ABSOLU de la glace.	PERTE DE POIDS dans l'essence.	Poids absolu du verre = 26118,5. Température.	Perte de poids du verre dans l'essence.
9	— 6°,25	6528,0	6398,25	0°,0	"
10	— 4,75	5552,5	5441,25	— 1,0	7622
11	— 6,75	5552,5	5449,00	— 8,5	7672
12	— 8,75	5552,5	5457,00	—15,5	7726
13	— 21,25	5552,5	5506,00	"	"

(1) Les poids sont indiqués en milligrammes, les températures en degrés centigrades.

Température.	Perte de poids du morceau de verre dans l'eau.
+ 16°,75	8499,00
+ 13,00	8504,00
+ 11,00	8505,25

Dans ces tableaux sont réunies toutes les données nécessaires pour connaître la densité soit des liquides, soit de la glace, aux différentes températures.

Pour la détermination de la densité du liquide, une correction dans la contraction du verre est indispensable. Si l'on admet que le coefficient de la dilatation cubique du verre, pour 1 degré centigrade, est égal à 0,000025, le poids corrigé du volume du liquide déplacé par le verre, à une température de $-t°$, est $= p(1 + 0{,}000025.t)$, p étant la perte de poids qu'éprouve le morceau de verre plongé dans le liquide. Une correction analogue doit s'opérer à l'égard du morceau de verre qu'on pèse dans l'eau; c'est-à-dire qu'il faut réduire la densité observée à celle de o degré, ce qui est facile à exécuter d'après les tableaux dressés avec tant de soin par M. Halstrom.

Enfin, une dernière correction était nécessaire pour la détermination du poids absolu de la glace. Lorsqu'on pèse la glace dans l'air, on ne peut observer que le vrai poids moins celui du volume d'air déplacé; il fallait donc encore ajouter au nombre trouvé le poids de ce volume d'air. Or, le volume de la glace est facile à calculer; en outre, on peut admettre avec une exactitude suffisante pour le poids de 1 centimètre cube d'air (sous une pression barométrique de 760 millimètres et à la température de o degré), 1,3 milligramme; donc le vrai poids de la glace, $P = p + \nu.1{,}3$; p étant le poids observé de la glace, et ν son volume exprimé en centimètres cubes.

D'après cela, les poids absolus des morceaux de glace doivent subir les corrections suivantes :

NUMÉRO de l'expérience.	VOLUME de la glace (v).	POIDS OBSERVÉ du morceau de glace (p).	CORRECTION. (v. 1, 3.)	POIDS CORRIGÉ du morceau de glace (P).
	c.c.			
1	14,07	12894,25	+ 18,30	= 12912,55
3	14,07	12894,22	+ 18,30	= 12912,55
6	27,57	25258,00	+ 35,84	= 25293,84
9	7,13	6528,00	+ 9,26	= 6637,26
10	6,07	5552,50	+ 7,90	= 6660,40

Tableau de la pesanteur spécifique des liquides et de la glace à différentes températures.

(La densité de l'eau à o degré prise comme unité.)

I. — *D'après les expériences faites avec le pétrole.*

PERTE DE POIDS DU MORCEAU DE VERRE DANS L'EAU A $0^{o} = 8602,3$.

Numéro de l'expérience.	Température.	Densité du pétrole.	Densité de la glace.
	o		
1	— 0,75	0,79701	0,91801
2	— 14,00	0,80702	0,91953
3	— 0,75	0,79781	0,91815
4	— 16,50	0,80936	0,91952
5	— 14,50	0,80872	0,91988
6	— 3,30	0,79921	0,91837
7	— 19,50	0,81994	0,92014
8	— 4,50	0,79976	0,91866

II.—*D'après les expériences faites avec l'essence de térébenthine* (1).

PERTE DE POIDS DU MORCEAU DE VERRE DANS L'EAU A 0° = 8505.

Numéro de l'expérience.	Température.	Densité de l'essence.	Densité de la glace.
9	— 6°,25	0,89994	0,91949
10	— 4,75	0,89887	0,91855
11	— 6,75	0,90119	0,91961
12	— 8,75	0,90249	0,91959
13	— 21,25	0,91412	0,92315

Dans ces tableaux on remarque que la densité de la glace augmente avec l'abaissement de la température. Il résulte donc de mes expériences, que *la glace se contracte par le froid,* ainsi que les autres corps solides, ce qui est directement opposé aux observations de M. Petzholdt.

Enfin, les tableaux qui résultent de mes expériences m'ont servi à calculer le coefficient de la contraction linéaire de la glace pour 1 degré centigrade. Les différentes expériences ont fourni les chiffres suivants :

D'après les expériences nos 1 et 2....	0,0000416
3 et 4....	0,0000315
6 et 7....	0,0000395
Moyenne.....	0,0000375 ou $\frac{1}{26700}$.

La contraction de la glace par l'abaissement de la température est donc plus forte que celle de tous les autres

(1) Les chiffres qui se déduisent des expériences faites avec l'essence de térébenthine diffèrent un peu de ceux qui sont tirés des expériences faites avec le pétrole. La raison en est probablement que, dans les expériences avec l'essence de térébenthine, la densité du liquide ne fut pas examinée immédiatement aux mêmes températures auxquelles je pesai la glace (voyez page 373). C'est pour cela que les chiffres qui sont déduits des expériences avec le pétrole, où je pris la densité du liquide immédiatement avant ou après le pesage de la glace, sont préférables ; mais la loi de la contraction de la glace se déduit aussi bien du second tableau que du premier.

corps solides qui ont été étudiés sous ce point de vue (1), et la glace se rapproche en cela des corps liquides.

D'après ces données, j'ai dressé le tableau suivant sur la *densité de la glace à différentes températures.*

TEMPÉRATURE.	DENSITÉ de la glace.	TEMPÉRATURE.	DENSITÉ de la glace.	TEMPÉRATURE.	DENSITÉ de la glace.
0° C.	0,91800	— 7° C.	0,91879	— 14° C.	0,91957
— 1	0,91812	— 8	0,91890	— 15	0,91968
— 2	0,91823	— 9	0,91901	— 16	0,91980
— 3	0,91834	— 10	0,91912	— 17	0,91991
— 4	0,91845	— 11	0,91924	— 18	0,92002
— 5	0,91856	— 12	0,91935	— 19	0,92013
— 6	0,91868	— 13	0,91946	— 20	0,92025

Si l'on compare avec ces résultats les expériences faites par M. Despretz (2) sur la dilatation de l'eau à l'état liquide, observations qu'il a étendues jusqu'à — 20 degrés, on arrive au résultat assez paradoxal, que l'eau à l'état liquide se dilate par l'abaissement de la température, tandis qu'à l'état solide elle se contracte par le même changement de température.

---

(1) Le plus grand coefficient de dilatation qu'on trouve indiqué, est celui qui a été trouvé par Smeaton pour le zinc martelé : 0,0000310 pour 1 degré centigrade.

(2) *Annales de Chimie et de Physique,* 2e série, tome LXX, page 24.

NOTICE

Sur le sulfo-arséniure de plomb du mont Saint-Gothard ;

(Nouvelle espèce minérale)

PAR M. A. DAMOUR.

La dolomie granulaire du mont Saint-Gothard, si intéressante par la variété des minéraux qu'elle renferme, m'a offert dernièrement une substance qui, à raison de ses caractères extérieurs, a dû rester facilement confondue avec celle que l'on connaît depuis longtemps sous le nom de *cuivre gris*. Un essai chimique m'a donné lieu de reconnaître que cette matière minérale, essentiellement formée de soufre, d'arsenic et de plomb, ne contient que de faibles traces de cuivre et d'argent. Ce composé me paraissant mériter un examen plus approfondi, j'ai entrepris quelques recherches dont je consigne les résultats dans cette Notice.

Caractères physiques.

Le nouveau minéral du mont Saint-Gothard est doué d'un vif éclat métallique et présente assez bien l'aspect du cuivre gris ou de la bournonite.

Il est aigre et très-fragile ; sa cassure est résineuse et ne m'a offert aucun indice de clivage.

Sa poussière est brune, tirant sur le rouge.

J'ai trouvé sa pesanteur spécifique égale à 5,549.

Sa forme est remarquable : un petit cristal, en partie engagé dans sa gangue, mais à facettes très-brillantes et faciles à mesurer, m'a donné les mêmes incidences que celles indiquées par Haüy, pour le grenat dodécaèdre émar-

giné, passant au trapézoèdre. Ce minéral cristallise, par conséquent, dans le système cubique.

Caractères chimiques.

Le minéral chauffé sur le charbon fond rapidement, en dégageant une odeur sulfureuse, puis l'odeur arsenicale ; il laisse à la fin un petit globule de plomb malléable, entouré d'une auréole jaune.

Chauffé dans le tube ouvert, il fond facilement et dégage l'odeur sulfureuse ; un sublimé jaune se condense dans la partie supérieure du tube. La partie chauffée de ce tube reste enduite de litharge fondue, surmontée d'une poudre blanche de sulfate plombique.

Chauffé dans le tube fermé, il donne un sublimé de réalgar, qui apparaît immédiatement sous forme de gouttelettes rouges transparentes.

Il se dissout dans le borax et dans le sel de phosphore, sans les colorer d'une manière sensible.

L'acide chlorhydrique l'attaque lentement, en dégageant l'odeur d'hydrogène sulfuré.

L'acide nitrique concentré et bouillant l'attaque rapidement avec dégagement de gaz nitreux ; par suite de cette réaction, il se dépose du soufre et du sulfate plombique.

Une dissolution chaude de potasse caustique décompose en partie la poudre du minéral ; cette poudre prend alors une teinte noire foncée. Si l'on sature la liqueur alcaline avec de l'acide chlorhydrique faible, on obtient immédiatement un dépôt floconneux jaune pâle de sulfure d'arsenic.

Gisement.

Ce minéral est disséminé en petites veines dans la dolomie saccharoïde du mont Saint-Gothard. D'après les échantillons que j'ai entre les mains, il est associé au réalgar, au

zinc sulfuré, à la pyrite de fer et à quelques lamelles d'orpiment.

Analyse.

Le minéral, pulvérisé avec soin et séché, a été introduit dans un tube à boules, dont l'extrémité recourbée plongeait dans un flacon au quart plein d'eau. L'appareil a été traversé, pendant plusieurs heures, par un courant de chlore sec. La décomposition s'est opérée très-facilement. Les chlorures de soufre et d'arsenic qui se formaient ont été chassés, à l'aide d'une chaleur modérée, dans le flacon qui contenait de l'eau, et s'y sont transformés en acide sulfurique et arsénique. Quelques globules de soufre jaune sont restés au fond de la liqueur.

Le dégagement de chlore étant terminé, le tube à boules ne contenait plus que du chlorure plombique renfermant un peu de chlorure argentique, cuivrique et ferrique. Traités par l'eau chaude, ces chlorures se sont dissous, à l'exception du chlorure argentique, qui a été recueilli et pesé. Le plomb a été dosé à l'état de sulfate plombique, au moyen de quelques gouttes d'acide sulfurique versées dans la liqueur claire. Le fer a été ensuite précipité par le carbonate ammoniacal, et enfin le cuivre par l'hydrosulfate d'ammoniaque.

L'eau du flacon où s'étaient décomposés les chlorures volatils a été chauffée pour chasser le chlore dissous. Les globules de soufre, tenus en suspension dans la liqueur, ont été recueillis et pesés. L'acide sulfurique, résultant de l'oxydation particlle du soufre, a été dosé à l'état de sulfate barytique au moyen de l'acétate barytique. La liqueur, débarrassée de l'excès de sel barytique, par quelques gouttes d'acide sulfurique, contenait encore de l'acide arsénique. Cet acide a été ramené à l'état d'acide arsénieux au moyen du sulfite d'ammoniaque. Après une digestion qui a duré vingt-quatre heures, la liqueur a été chauffée pour en

chasser l'acide sulfureux resté en dissolution, puis elle a été traversée par un courant d'hydrogène sulfuré, qui a donné lieu à la formation immédiate d'un précipité de sulfure d'arsenic d'un jaune pur. Ce sulfure, recueilli sur un filtre, puis séché au-dessus d'une couche d'acide sulfurique, aurait pu servir à calculer immédiatement la proportion d'arsenic renfermée dans le minéral. J'ai cru cependant qu'il valait mieux l'analyser, suivant l'usage, en déterminant le soufre directement, et en dosant l'arsenic par différence. Le résultat de cette opération se rapprochait beaucoup de celui que faisait prévoir le poids du sulfure d'arsenic obtenu.

Voici le résultat de deux analyses.

$0^{gr},9145$ ont produit :

Première analyse.

		En 10000ᵉˢ.	Rapport.	
Soufre.....	0,2057	0,2249	11,17	5
Arsenic.....	0,1892	0,2069	4,40	2
Plomb.....	0,5066	0,5540	4,30	2
Argent.....	0,0019	0,0021		
Cuivre.....	0,0027	0,0030		
Fer.....	0,0040	0,0044		
	0,9101	0,9953		

$0^{gr},6515$ ont produit :

Seconde analyse.

		En 10000ᵉˢ.	Rapport.	
Soufre.....	0,1453	0,2230	11,08	5
Arsenic.....	0,1360	0,2087	4,40	2
Plomb.....	0,3688	0,5661	4,37	2
Argent.....	0,0011	0,0017		
Cuivre.....	0,0014	0,0022		
Fer.....	0,0021	0,0032		
	0,6547	1,0049		

Ces résultats peuvent être reproduits approximativement par la formule

$$2\,PbSu + AsSu^3,$$

qui donnerait

5 atomes de soufre....	1005,825	0,2218	11,00
2 atomes d'arsenic....	940,084	0,2073	4,40
2 atomes de plomb....	2588,996	0,5709	4,40
	4534,905	1,0000	

M. H. Rose a analysé un minéral nommé *federerz*, provenant de Wolfsberg au Harz, et dont il représente la composition par la formule suivante :

$$2\,Pb\,Su + Sb\,Su^3.$$

Le minéral du Saint-Gothard aurait ainsi une composition analogue à celle du federerz, et ces deux substances pourraient être comprises sous la formule générale :

$$2\,\dot{r} + \dddot{R}.$$

Le sulfo-arséniure de plomb que j'ai essayé de décrire, étant régulièrement cristallisé et présentant une composition différente de celle des substances connues, me paraît mériter d'être classé comme espèce distincte. Je propose de le nommer *Dufrénoysite*, en l'honneur de M. Dufrénoy. Ce faible hommage au savant professeur de l'École des Mines ne peut manquer d'être approuvé par les minéralogistes.

OBSERVATIONS MÉTÉOROLOGIQUES. — MAI 1845.

JOURS	9 HEURES DU MATIN.			MIDI.			3 HEURES DU SOIR.			9 HEURES DU SOIR.			THERMOMÈTR.		ÉTAT DU CIEL	VENTS
	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Maxim.	Minim.	A MIDI.	à MIDI.
1	760,12	+15,3		759,39	+18,6		758,25	+18,2		757,24	+15,4		+20,2	+12,8	Eclaircies.....	S. O.
2	756,94	+14,0		756,99	+13,0		756,55	+14,1		758,72	+ 8,5		+14,0	+12,2	Pluie.....	S.
3	759,79	+11,3		759,34	+13,3		758,33	+14,7		757,87	+ 9,8		+14,9	+ 7,3	Quelques éclaircies...	O.
4	754,81	+10,8		754,01	+12,7		752,81	+13,8		751,72	+ 8,4		+14,7	+ 7,5	Nuageux.....	O. N. O.
5	752,82	+ 8,8		753,00	+10,8		752,59	+11,3		752,44	+ 8,5		+12,0	+ 6,0	Très-nuageux.....	O. N. O.
6	752,38	+ 8,4		751,90	+ 9,9		750,38	+12,3		749,21	+ 7,2		+13,0	+ 5,8	Très-nuageux.....	N. O.
7	746,78	+ 7,7		746,20	+11,7		746,26	+ 9,6		747,22	+ 5,9		+12,3	+ 5,1	Quelques éclaircies...	S. O.
8	747,25	+ 7,6		746,28	+11,5		746,06	+ 7,1		746,11	+ 6,9		+13,0	+ 3,5	Couvert.....	S. O.
9	745,23	+ 9,6		745,06	+10,1		744,42	+10,0		744,87	+ 7,1		+12,0	+ 5,8	Pluie.....	S. S. O.
10	744,08	+11,0		743,66	+11,6		742,92	+11,1		744,19	+ 6,3		+12,1	+ 4,5	Quelques éclaircies..	S.
11	749,32	+11,6		750,90	+13,3		751,84	+14,0		754,61	+ 9,2		+15,0	+ 5,0	Très-nuageux.....	E. N. E.
12	754,48	+12,2		753,32	+11,4		752,30	+11,9		753,87	+ 7,8		+13,0	+ 6,1	Couvert.....	S. O.
13	757,47	+10,8		757,73	+12,7		757,97	+13,2		759,57	+ 8,7		+13,9	+ 6,5	Très-nuageux.....	N. N. O.
14	759,12	+ 7,9		759,38	+11,0		759,13	+14,5		761,34	+10,0		+14,8	+ 6,8	Pluie.....	N. N. E.
15	762,78	+ 7,5		762,49	+ 9,8		761,88	+12,9		761,92	+11,3		+13,4	+ 6,2	Couvert.....	N. N. O.
16	762,43	+ 9,2		762,30	+11,6		762,07	+12,4		762,52	+10,8		+12,9	+ 7,2	Couvert.....	N. fort.
17	759,56	+13,2		758,84	+14,6		758,53	+12,6		758,48	+10,4		+14,9	+ 7,2	Couvert.....	O. N. O.
18	757,63	+ 7,8		756,57	+ 9,8		755,26	+10,9		753,06	+ 8,3		+11,7	+ 5,9	Quelques éclaircies..	N. N. O.
19	751,33	+10,4		751,08	+11,8		750,32	+12,5		751,27	+ 8,6		+13,0	+ 7,6	Couvert.....	N. N. O.
20	751,84	+ 8,8		751,81	+10,8		751,47	+11,3		752,33	+ 7,9		+12,3	+ 6,2	Très-nuageux.....	N. O.
21	750,45	+10,9		749,71	+ 9,0		748,19	+10,9		746,64	+ 7,1		+12,4	+ 3,8	Pluie par moments...	O. S. O.
22	743,79	+ 9,5		745,60	+ 8,9		746,84	+ 8,1		749,14	+ 7,9		+10,1	+ 6,3	Couvert.....	O. N. O.
23	751,46	+10,8		751,63	+11,2		753,13	+ 7,9		754,13	+ 7,3		+12,0	+ 7,2	Couvert.....	O. N. O.
24	755,81	+13,7		754,11	+16,0		753,30	+16,6		754,36	+ 9,4		+17,1	+ 5,0	Très-nuageux.....	O. S. O.
25	752,18	+13,8		750,65	+17,8		749,46	+18,3		749,48	+12,2		+18,8	+ 7,5	Nuageux.....	O. S. O.
26	748,83	+15,4		748,45	+16,7		747,94	+17,4		748,62	+14,4		+18,9	+ 6,9	Nuageux.....	O.
27	748,37	+17,8		747,93	+19,9		746,69	+21,9		748,33	+14,5		+22,3	+10,1	Couvert.....	E.
28	750,50	+18,5		750,08	+20,5		748,86	+20,8		748,47	+16,1		+22,5	+10,5	Couvert.....	S. E.
29	746,91	+15,5		746,60	+16,1		745,84	+17,2		745,75	+14,0		+17,9	+13,5	Pluie.....	O. N. O.
30	749,01	+11,3		750,35	+12,4		752,13	+13,0		756,57	+10,8		+13,2	+11,0	Couvert.....	O. N. O.
31	761,81	+13,8		761,91	+17,9		761,63	+18,5		761,95	+14,6		+19,0	+ 8,2	Quelques nuages.....	N. O.
1	752,02	+10,5		751,58	+12,3		750,86	+12,2		750,96	+ 8,4		+13,8	+ 7,0	... Moy. du 1er au 10	Pluie en cent.
2	756,60	+ 9,9		756,44	+11,7		756,08	+12,6		756,90	+ 9,3		+13,5	+ 6,5	... Moy. du 11 au 20	Cour. 5,759
3	750,83	+13,8		750,63	+15,1		750,37	+15,5		751,22	+11,6		+16,7	+ 8,2	... Moy. du 21 au 31	Terr. 5.187
	753,07	+11,5		752,81	+13,1		752,37	+13,5		752,97	+ 9,8		+14,8	+ 7,2	... Moyenne du mois.....	+ 11°,0

RECHERCHES SUR LA CONSTITUTION DES ONDES FIXES;

PAR M. N. SAVART.

Lorsque des ondes sonores partent d'un corps mis en vibration et viennent rencontrer une surface plane, elles donnent naissance à un système d'ondes aériennes qui semblent privées du mouvement de transport, et dans lesquelles on reconnaît des nœuds et des ventres dont l'emplacement invariable peut être facilement assigné par l'observation.

Après avoir établi ce fait dans un Mémoire déjà ancien (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. VII, p. 1068), j'ai étudié les particularités qu'il présente quand on parcourt l'axe de réflexion, c'est-à-dire la droite qui, passant par le centre du corps vibrant, est perpendiculaire à la paroi réfléchissante; et j'ai trouvé que la distance entre deux nœuds voisins, pris sur cet axe, est sensiblement égale à la longueur d'une onde directe, calculée au moyen de la vitesse de propagation du son et du nombre de vibrations exécutées dans l'unité de temps par le corps sonore. La première onde fixe, comprise entre la paroi et le nœud qui en est le plus rapproché, présentait seule une exception à cette loi : je l'ai trouvée, dans mes expériences, plus petite qu'une longueur d'onde.

Aujourd'hui, je me propose d'étudier la nature des divers mouvements moléculaires qui constituent dans le fluide la forme et la grandeur des ondes fixes. Ce travail exigera que je cherche à découvrir si le raccourcissement observé dans la longueur de la première onde n'est pas une anomalie dont on puisse débarrasser les phénomènes; et comme, pour déterminer les différents points qui appartiennent aux

ondes, je n'ai eu recours qu'à l'organe de l'ouïe, je me suis vu aussi dans l'obligation d'établir préalablement la relation qui existe entre la position d'un de ces points et celle de l'appareil auditif, quand l'observateur perçoit la sensation qui annonce la présence de ce même point.

1. Au milieu d'une plaine dégarnie de tout autre objet capable de réfléchir le son, on élève une paroi plane et verticale, et l'on dispose en face de cette paroi, à 15 ou 20 mètres de distance, un corps qui, étant mis en vibration, produise un son soutenu et d'une intensité constante.

Un observateur se place entre le corps résonnant et la paroi, de telle manière que la droite, passant par ses deux conduits auriculaires, se confonde avec l'axe de réflexion. Dans cette position, il bouche l'oreille dirigée vers l'origine des ondes sonores (supposons que ce soit l'oreille droite); puis il cherche, avec l'oreille gauche restée ouverte, un point où l'intensité du son soit nulle. Ce point étant trouvé, on indique, au moyen de repères, l'emplacement occupé par la tête de l'observateur.

Celui-ci bouche ensuite l'oreille tournée vers la paroi, c'est-à-dire l'oreille gauche, dans la supposition que nous venons de faire, et il cherche avec l'oreille droite, maintenant ouverte, le lieu où il perçoit la sensation qui annonce la présence du nœud déjà trouvé par l'opération précédente. On indique encore, à l'aide de repères, la position de la tête dans ces nouvelles conditions.

Il est clair que si l'audition s'opère dans quelqu'une des parties de l'oreille, dans le labyrinthe par exemple, comme je l'avais supposé lors de mes premières expériences sur la réflexion du son, la tête de l'observateur devra se déplacer, en passant ainsi du premier au second mode d'opérer, d'une quantité égale à la distance qui sépare les deux labyrinthes, c'est-à-dire de 1 décimètre environ.

Mais qu'arrive-t-il quand on mesure l'espace qui sépare les deux lieux occupés successivement par la tête? On trouve

que cet espace est absolument nul; et, en effet, sans qu'il faille, en aucune manière, changer de position, la sensation du nœud subsiste, quelle que soit celle des deux oreilles qu'on emploie pour la percevoir.

Il résulte de ce fait que le son n'est perçu par aucune des parties de notre appareil auditif qui, étant doubles, ont leur symétrique de l'autre côté du plan médian de la tête, et que c'est dans ce plan même que doit se trouver le siége de l'audition.

Il s'ensuit encore que la condition de n'opérer qu'à l'aide d'une seule oreille ne doit pas être obligatoire, et que l'on peut découvrir la position des points remarquables des ondes, en laissant ouvertes l'une et l'autre oreille. C'est aussi ce qui a lieu, et ce dernier moyen est même celui qu'on emploie de préférence, quand on s'est suffisamment exercé dans ce genre d'observations.

Dans l'expérience que nous venons de décrire, on peut, au lieu d'un nœud, choisir le milieu d'un ventre, ou un autre point quelconque compris dans l'étendue de l'onde; on trouve toujours que les sensations perçues successivement par chacune des oreilles annoncent deux sons d'égale intensité toutes les fois que l'observateur ne change pas de position. Or, ces deux sons appartiennent évidemment à un même point, puisque, dans une onde, l'intensité du son, comme nous l'avons reconnu, varie d'un point à un autre.

Si, au moyen de bourrelets d'étoffe très-épais, appliqués sur le contour du profil de la tête, on augmente considérablement l'étendue de l'obstacle que cette partie du corps peut opposer au passage des rayons sonores, soit directs, soit réfléchis, et qu'on cherche ainsi la position d'un nœud ou de tout autre point, on trouve qu'elle est exactement la même que celle qui avait été déterminée avant cet agrandissement de l'obstacle.

Ainsi, quand la droite qui passe par les deux conduits auriculaires se confond avec l'axe de réflexion, il est prouvé

que le point dont la présence est annoncée par la sensation sonore se trouve dans le plan médian de la tête.

2. J'avais, comme je viens de le rappeler, supposé dans le travail cité plus haut, que l'audition s'opérait dans le labyrinthe de l'oreille qui restait ouverte, et qui était celle que je dirigeais vers la paroi réfléchissante. L'expérience qui précède, plaçant le lieu de la sensation sonore dans le plan médian de la tête, on voit qu'il est nécessaire de rectifier les nombres que j'ai donnés comme exprimant les distances de la paroi aux nœuds et aux ventres des ondes fixes. La rectification consiste à ajouter à chacune des distances celle qui existe entre le labyrinthe et le plan médian de la tête.

J'ai mesuré sur l'observateur la largeur de la tête, et l'ayant trouvée de 154 millimètres, dont la moitié est de 77 millimètres, j'ai déduit de cette demi-largeur 27 millimètres, profondeur que j'avais donnée au labyrinthe, et j'ai pris la différence, qui est égale à 50 millimètres, pour la distance du labyrinthe au plan médian. Il faut donc, pour obtenir le véritable emplacement des nœuds et des ventres, ajouter 50 millimètres aux distances que j'avais indiquées. Il est visible que cette addition, en déplaçant tous les nœuds d'une même quantité, aura pour effet de rendre plus grande la première onde, sans modifier celle des ondes suivantes. Il pourrait donc résulter de cet agrandissement que la première onde se trouvât maintenant égale aux autres; c'est ce que nous allons vérifier.

Les observations faites avec un timbre qui donnait le son ut_3^{*} avaient fourni pour la longueur de la première onde, $0^{m},373$. Si on la rectifie, en y ajoutant $0^{m},050$, il vient :

	m
Longueur de la première onde.....	0,423
Celle de la deuxième onde reste telle qu'on l'avait trouvée, égale à...	0,627
La première onde est plus petite que la deuxième, de.....	0,204
Avec un autre timbre qui donnait le son la_3, j'avais obtenu $0^m,258$ pour la première onde. Augmentée de 0,050, elle devient.....	0,308
La longueur de l'onde moyenne ne change pas; elle a été trouvée égale à.....	0,395
La première onde reste plus petite que l'onde moyenne, de.....	0,087

On voit que, malgré l'augmentation apportée à la longueur de la première onde par la rectification indiquée, il n'en reste pas moins, dans chacun des deux cas que nous venons de rappeler, une différence considérable entre la première et la deuxième onde. A quoi tient cette inégalité? telle est la question qui reste tout entière à résoudre.

3. On remarquera d'abord que le raccourcissement n'est pas constant, puisque dans le premier cas on le trouve de $0^m,204$, tandis que dans le second il est de $0^m,087$. Cherchons donc quelle circonstance a pu le faire varier.

La paroi refléchissante était restée la même dans les deux expériences; peut-être est-ce une raison pour que son influence, si elle en a une, soit différente sur des ondes qui, elles-mêmes, différaient de longueur. Mais je me suis assuré que cette influence est tout à fait nulle, en prenant successivement pour paroi des corps de nature et d'épaisseur diverses, parmi lesquels je citerai les suivants:

Une muraille très-épaisse;

Une cloison en briques;

Une cloison en planche;

Un carreau de vitre;

Un feuille de papier tendue sur un cadre;

La peau d'une caisse de tambour, dont on a fait varier la tension;

Une membrane de taffetas verni, montée sur un cadre;

Une membrane de même matière, montée sur un vase dont elle fermait l'ouverture.

Ces expériences ont donné lieu de remarquer que le timbre du son réfléchi varie avec la nature du corps réfléchissant. Ainsi, par exemple, on reconnaît très-bien le son particulier au verre, quand la paroi est un carreau de vitre; mais pour ce qui concerne la longueur de la première onde, aucune différence appréciable ne s'est manifestée en passant d'un corps à un autre. Ce n'est donc pas dans le rôle que joue la paroi qu'on peut espérer de découvrir la cause du phénomène.

Elle n'est pas non plus dans le mode, quel qu'il soit, suivant lequel s'opère la réflexion: car ce mode, nécessairement indépendant des longueurs des ondes, entraînerait des raccourcissements proportionnels à ces longueurs. Or, cette proportionnalité n'existe pas. En effet, dans la première des deux expériences dont les résultats se trouvent rapportés plus haut, nous voyons que le raccourcissement, comparé à la longueur de l'onde, donne $\frac{0,204}{0,627} = 0,33$; tandis que dans la seconde, le rapport des deux quantités correspondantes est égal à $\frac{0,087}{0,395} = 0,22$.

Après ces deux tentatives infructueuses, nous n'avons plus qu'un parti à prendre: c'est de nous adresser au corps résonnant, puisque, des éléments qui composent l'expérience, c'est le seul que nous n'ayons pas encore examiné.

Le tableau suivant renferme les résultats obtenus successivement avec cinq timbres différents, dont les bords furent placés dans un plan perpendiculaire à celui de la paroi réfléchissante et qu'on ébranlait à l'aide d'un archet mû dans un plan parallèle à la paroi. Comme on en tirait le son le plus grave qu'ils pouvaient rendre, leur surface se trouvait divisée en quatre parties, dont deux vibraient dans le sens de l'axe de réflexion, et deux dans le sens perpendiculaire à cet axe.

NUMÉROS des timbres.	DIAMÈTRE des timbres.	LONGUEUR de la première onde.	LONGUEUR de la deuxième onde.	RACCOURCISSEMENT de la première onde.	OBSERVATIONS.
	m	m	m	m	
1.	0,40	0,423	0,627	0,204	Ce timbre est celui qui donnait le son $UT_3^{\#}$ dans mes premières expériences.
2.	0,19	0,42	0,50	0,09	
3.	0,18	0,308	0,395	0,087	Ce timbre est celui qui donnait le son LA_3.
4.	0,14	0,30	0,38	0,08	
5.	0,13	0,30	0,37	0,07	

Ces résultats montrent que les raccourcissements de la première onde diminuent en même temps que les diamètres des timbres et qu'ils sont sensiblement égaux à la moitié de ces diamètres, ce qui porte à croire qu'on arriverait à rendre les raccourcissements presque nuls en employant des timbres d'un diamètre fort petit.

Mais continuons à examiner l'influence du corps vibrant sur le phénomène qui nous occupe. Au lieu de placer le bord du timbre dans un plan perpendiculaire à la paroi, mettons-le dans un plan qui lui soit parallèle. Dans ces nouvelles conditions, toutes les inégalités disparaissent, quel que soit d'ailleurs le diamètre du timbre employé, et non-seulement les ondes deviennent toutes de même longueur, mais les ventres se placent au milieu des intervalles compris entre deux nœuds voisins, circonstance qui ne se produisait pas, quand le timbre occupait la position que nous lui avions donnée précédemment.

Cette différence apportée dans la disposition des ondes par un simple changement opéré dans la direction de l'axe du corps résonnant doit sans doute provenir de ce que les parties vibrantes du timbre, diversement éloignées de la paroi dans le premier cas, s'en trouvent à des distances égales dans le second. Cette particularité paraît d'autant plus remarquable

que l'éloignement plus ou moins grand du corps sonore par rapport à la paroi n'a, comme nous savons, aucune influence sur l'emplacement des ondes.

Nous ne chercherons pas ici à expliquer ce fait; il suffit, pour l'objet que nous avons en vue, de savoir par quel moyen on peut dégager de toute complication le phénomène des ondes fixes. Les divers procédés qui conduisent à ce but se déduiront aisément de ce que nous venons de dire. Je me bornerai donc à décrire l'appareil dont j'ai fait usage pour produire le son dans toutes les expériences dont j'ai encore à rapporter les résultats.

Une anche libre présentant fort peu de surface a été fixée avec du mastic à l'un des deux orifices qui se trouvent dans un tonneau ordinaire. A l'autre orifice était adapté le tuyau d'un soufflet d'appartement destiné à introduire de l'air dans le tonneau servant de réservoir. Par cette disposition extrêmement simple, j'obtenais un son d'intensité constante et qui pouvait, sans exiger de l'aide, ni adresse, ni fatigue, être prolongé aussi longtemps que les observations le demandaient.

4. Jusqu'à présent, nous n'avons porté notre attention que sur les particularités qui se font remarquer dans l'étendue de l'axe de réflexion. Examinons maintenant ce qui se passe en dehors de cet axe.

Pour cela, en un point quelconque pris sur la paroi, élevons une droite qui lui soit perpendiculaire, et opérant sur cette nouvelle droite de la même manière que nous l'avons fait sur l'axe, marquons les différents points où l'on perçoit la sensation d'un nœud ou d'un ventre. Nous trouverons que le premier nœud est distant de la paroi d'une longueur d'onde; que le second en est distant de deux longueurs d'onde, et ainsi de suite; que les ventres occupent le milieu des ondes; et, en un mot, qu'il y a identité entre les phénomènes qu'on observe sur cette droite et ceux que nous avons observés sur l'axe de réflexion. Or, comme les choses se

passent de la même manière sur toutes les perpendiculaires au plan réfléchissant, il s'ensuit que les nœuds et les ventres dont nous avions déterminé la position sur l'axe de réflexion ne sont que des points particuliers appartenant à des plans dont tous les autres points jouissent des mêmes propriétés.

Mais ces surfaces, qui nous paraissent planes en avant d'une paroi dont l'étendue est nécessairement renfermée dans des bornes trop rapprochées, n'affecteraient-elles pas une courbure plus ou moins sensible, si le plan réfléchissant était illimité dans tous les sens? Il importait de ne conserver aucun doute à cet égard, et pour cela j'ai opéré de la manière suivante:

J'ai pris pour surface réfléchissante la surface horizontale et indéfinie du sol. L'appareil producteur du son était placé sur un support haut de 3 à 4 mètres. Dans cette disposition, l'axe de réflexion se trouvait vertical, et je pouvais m'en éloigner arbitrairement. Eh bien, à quelque distance qu'on se place, quelle que soit par conséquent l'obliquité des rayons sonores par rapport au plan réfléchissant, on trouve que les nœuds et les ventres sont toujours distribués sur une verticale quelconque, comme ils le sont sur l'axe de réflexion.

Ainsi, quand un corps vibrant, de dimensions assez petites pour qu'on puisse considérer les ondes qui en émanent comme partant d'un point unique, est en face d'une surface plane, il se forme en avant de cette surface une suite de plans nodaux qui lui sont parallèles; ces divers plans et la surface sont distants entre eux d'une longueur d'onde, et au milieu de l'espace compris entre deux plans voisins se trouvent les points où l'intensité du son est à son maximum.

5. Parmi les faits précédents, remarquons : 1° que la position du corps résonnant par rapport à la paroi est sans influence sur le lieu des surfaces nodales; 2° que les sur-

faces nodales affectent la forme de plans parallèles à la paroi dans toute l'étendue de celle-ci ; 3° que le son réfléchi varie de timbre avec la nature du corps réfléchissant.

Ces trois circonstances ainsi rapprochées portent à penser que les ondes fixes ont leur cause immédiate dans les vibrations de la paroi, et que les ondes provenant de la source sonore primitive n'interviennent dans le phénomène que pour communiquer à la paroi le mouvement vibratoire.

Si cette conjecture est fondée, si les ondes fixes sont dues aux vibrations de la paroi secondairement ébranlée, il faut que nous trouvions derrière cette paroi un autre système d'ondes : car dans un corps solide de faible épaisseur, une des faces ne peut entrer en vibration sans que le corps entier ne partage le même mouvement et sans qu'il ne le communique aux corps avec lesquels il est en contact.

Or, la présence de ce second système d'ondes n'est nullement douteuse. En effet, si l'observateur se place derrière la paroi, de manière que le plan médian de sa tête reste toujours parallèle à cette paroi, il reconnaît, en s'éloignant ou s'approchant par degrés, que l'intensité du son est croissante ou décroissante dans des espaces égaux à une demi-longueur d'onde ; que les nœuds et les ventres sont distribués dans des plans parallèles, et qu'en un mot il y a une symétrie parfaite entre les deux systèmes d'ondes fixes. Dans l'un et l'autre cas, c'est à partir de la face la plus voisine de la paroi que les distances des différents points doivent être mesurées.

Il est donc prouvé que le corps réfléchissant est ébranlé secondairement, et que les ondes fixes sont une conséquence de l'état vibratoire de ce corps.

6. Dans les points qui occupent le milieu de l'espace compris entre deux plans nodaux, points où l'intensité du son est à son maximum, on conçoit que les molécules du fluide doivent être animées d'un mouvement vibratoire

perpendiculaire à ces plans. C'est, comme nous allons le voir, ce que l'expérience vient confirmer.

M. Seebeck (Mémoire sur la réflexion et l'inflexion du son, *Annales de Poggendorff*, 1843, 6e livraison) a déterminé, à l'aide d'un procédé fort ingénieux, l'emplacement des nœuds et des ventres qui appartiennent aux ondes fixes. Le célèbre physicien allemand a, dans ses expériences, remplacé l'organe de l'ouïe par une petite membrane formée d'une peau très-fixe de cygne, ou d'une feuille mince de caoutchouc, tendue sur un anneau de bois. Voulant employer cette membrane dans une position verticale et ne pouvant, dès lors, la recouvrir de sable, il suspendit parallèlement à sa surface un petit pendule formé d'un simple fil de cocon, à l'extrémité duquel était fixé un fragment arrondi de gomme laque, gros comme une tête d'épingle. L'autre extrémité du fil était attachée au cadre de la membrane, de telle sorte que quand celle-ci était verticale, le petit pendule correspondait à son centre.

M. Seebeck a posé un de ces instruments dans un plan parallèle à une paroi verticale et a observé, en faisant varier la distance de la membrane à la paroi, que le pendule restait en repos et indiquait la position d'un nœud, lorsque la membrane se trouvait à des distances égales à 1, 2, 3,... longueurs d'onde; que le pendule s'agitait de plus en plus, au fur et à mesure qu'on s'éloignait de ces points, et que ses écarts arrivaient à leur maximum d'amplitude et annonçaient le milieu d'un ventre, à des distances égales à $\frac{1}{2}$, $\frac{3}{2}$, $\frac{5}{2}$,... longueurs d'onde.

Ces résultats s'accordent parfaitement avec ceux qu'on obtient par le seul secours de l'organe auditif, et font voir qu'aux points où sont les ventres, les excursions moléculaires du fluide agissent perpendiculairement à la membrane, et par conséquent aux plans nodaux.

Nous ferons remarquer qu'il n'est pas nécessaire que la

membrane se trouve sur l'axe de réflexion et que l'expérience réussit pour toute autre position prise arbitrairement en avant ou en arrière de la paroi. On peut aussi la faire avec des membranes horizontales sur lesquelles on répand du sable; dans ce cas, le sol peut servir de corps réfléchissant.

7. Jusqu'à présent, quand il s'est agi d'observer avec l'oreille, nous avons mis le plan médian de la tête parallèment à la paroi, et nous savons qu'alors la position du point observé est donnée par celle du plan médian. Cette manière d'opérer n'est pas la seule qu'on puisse adopter. Rien n'empêche, par exemple, de placer le plan médian perpendiculairement à la paroi: le sens de l'ouïe pourra encore, dans cette nouvelle position, servir à constater l'existence des ondes fixes. On trouve, en effet, en parcourant ainsi une normale à la surface réfléchissante, que l'intensité du son varie d'un point à un autre, qu'il y a des nœuds et des ventres. Mais alors, quelle relation existe-t-il entre la position du point observé et celle de l'appareil auditif, au moment où l'on perçoit la sensation qui annonce la présence de ce point ?

Pour résoudre cette question, nous aurons recours à un procédé analogue à celui qui nous a déjà servi dans une circonstance à peu près semblable.

L'observateur peut, sans que le plan médian cesse d'être perpendiculaire à la paroi, placer sa tête dans diverses positions, toutes différentes par rapport à la surface réfléchissante. Dans l'une, il fera face à la paroi; dans l'autre, il lui présentera l'occiput; dans une troisième, le sommet de la tête, etc. Or, si chaque fois on indique par des repères l'emplacement occupé par les conduits auditifs, quand l'observateur perçoit la sensation qui annonce la présence d'un même plan nodal, on trouve que ces repères sont tous situés à même distance de la paroi. Donc, quand le plan médian

de la tête est perpendiculaire au plan réfléchissant, le point observé est sur la droite qui passe par les conduits auditifs.

8. Ainsi, nous disposons maintenant de deux moyens pour déterminer, à l'aide de l'ouïe, la position des points qui appartiennent aux ondes fixes. Le plan médian de la tête peut être placé ou parallèlement ou perpendiculairement à la paroi, et, dans l'un et l'autre cas, le point observé se trouve à l'intersection du plan médian et de la droite qui passe par les deux conduits auditifs.

Si l'on applique successivement ces deux moyens à la recherche des nœuds et des ventres d'un système d'ondes, on obtient les résultats suivants :

Avec le plan médian parallèle à la paroi, on trouve, comme nous l'avons déjà vu,

Les nœuds à 1, 2, 3..... longueurs d'onde, à partir de la paroi;
Les ventres à $\frac{1}{2}$, $\frac{3}{2}$, $\frac{5}{2}$..... longueurs d'onde, à partir de la paroi.

Avec le plan médian perpendiculaire à la paroi, on trouve :

Les nœuds à $\frac{1}{2}$, $\frac{3}{2}$, $\frac{5}{2}$..... longueurs d'onde;
Les ventres à 1, 2, 3..... longueurs d'onde.

La comparaison de ces résultats fait voir que la répartition des nœuds et des ventres varie avec la position dans laquelle on place le plan médian. Si, en un point déterminé, on reconnaît avec la première position la présence d'un nœud, avec la seconde, on trouve qu'au même point c'est le milieu d'un ventre qui se manifeste. Réciproquement, si par le premier moyen on obtient le milieu d'un ventre, par le second on découvre la présence d'un nœud.

Cette opposition dans les résultats que fournissent les deux procédés d'observation est fort remarquable, et il importe que nous cherchions à en connaître la cause.

Plaçons le plan médian parallèlement à la paroi et cherchons un des points où l'intensité du son est à son maxi-

mum; ce sera le milieu d'un ventre, et nous savons qu'en ce point la direction du mouvement vibratoire est perpendiculaire aux surfaces nodales, et par conséquent perpendiculaire au plan médian. Maintenant, sans abandonner ce même point, changeons la position du plan médian et plaçons celui-ci perpendiculairement à la paroi; la direction du mouvement moléculaire, qui évidemment n'a pas été modifiée, se trouvera être parallèle au plan médian. Or, dans cette position, nous constatons la présence d'un nœud, nous ne percevons pas de son, et cependant les excursions moléculaires sont à leur maximum d'amplitude: il faut donc que les molécules qui se meuvent dans le sens du plan médian n'aient aucune action sur notre appareil auditif.

Cette conséquence, qui nous paraît légitime, permet d'établir une relation entre la direction des mouvements vibratoires et la nature des impressions que, dans certains cas, ils produisent sur notre organe. Ainsi, la sensation nodale indique que le mouvement est nul dans le sens perpendiculaire au plan médian, et que, s'il y a mouvement dans le point observé, ce ne peut être que tangentiellement à ce plan. La présence d'un ventre indiquera que le mouvement vibratoire est rigoureusement perpendiculaire au plan médian, si, au point observé, on obtient la sensation nodale pour toutes les positions du plan médian perpendiculaires à celle qu'il occupait d'abord.

9. L'application de ces données aux résultats des diverses observations que nous avons faites avec l'organe de l'ouïe, et qui sont relatées dans le cours de ce travail, fournit les notions suivantes sur les mouvements moléculaires qui existent dans les ondes fixes. Nous les réunissons en un seul tableau, afin qu'on puisse en saisir l'ensemble plus aisément.

Pour abréger, et, en même temps, pour nous servir d'expressions admises en acoustique, nous appellerons *longitu-*

dinaux les mouvements qui s'opèrent dans le sens de la propagation, perpendiculairement à la paroi, et par conséquent *transversaux* ceux dont la direction est parallèle à la paroi.

La lettre d représente une portion indéterminée et variable d'une demi-longueur d'onde.

DISTANCES à la paroi des points observés, exprimées en longueurs d'onde.	INTENSITÉ DU SON PERÇU,		AMPLITUDE DU MOUVEMENT	
	le plan médian étant parallèle à la paroi.	le plan médian étant perpendiculaire à la paroi.	longitudal.	transversal
d, $1+d$, $2+d$, etc.	Croissante ou décroissante, selon que d augmente ou diminue.	Décroissante ou croiss^{te}, selon que d augmente ou diminue.	D'autant plus grande que d est plus grand.	D'autant p petite que plus grand.
$\frac{1}{2}$, $\frac{3}{2}$, $\frac{5}{2}$, etc.....	A son maximum	Nulle.	A son maximum	Nulle.
$\frac{1}{2}+d$, $\frac{3}{2}+d$, $\frac{5}{2}+d$,	Décroissante ou croiss^{te}, selon que d augmente ou diminue.	Croissante ou décroissante, selon que d augmente ou diminue.	D'autant plus petite que d est plus grand.	D'autant p grande que plus grand.
1, 2, 3, etc.....	Nulle.	A son maximum	Nulle.	A son maxi

Quand on fait attention à cette circonstance, qu'un mouvement vibratoire établi dans le corps réfléchissant produit des ondes aériennes dont la position est stable, on est porté à se demander si un corps ébranlé directement ne donne pas naissance à des ondes de même nature. Je me propose de traiter cette question dans un travail particulier.

SUR LA COMPOSITION DE LA CIRE DES ABEILLES ;

PAR MM. DUMAS ET MILNE EDWARDS.

La production de la cire par les abeilles a depuis longtemps fixé l'attention des entomologistes et a été l'objet de recherches nombreuses. L'abondance avec laquelle on rencontre une substance cireuse dans les plantes sur lesquelles les abeilles vont butiner chaque jour, a dû porter les observateurs à penser que la nature n'avait pas chargé ces insectes industrieux du soin de former eux-mêmes les matériaux propres à la construction de leurs gâteaux, mais qu'elle leur avait enseigné seulement à recueillir ces matières et à les mettre en œuvre. C'est là, en effet, l'opinion à laquelle se sont arrêtés Swammerdam (1), Maraldi (2) et Réaumur (3). Ils pensaient que le pollen des fleurs rassemblé en pelotes dans les corbeilles de l'abeille était, pour ainsi dire, de la cire brute, et que, pour l'élaborer, l'ouvrière n'avait plus qu'à le pétrir avec quelque liquide fourni par ses propres organes, la salive par exemple. Mais les recherches de Hunter nous ont appris que dans la production de la cire, l'insecte ne joue pas un rôle si simple; car ce grand anatomiste a constaté que cette matière suinte des parois d'un certain nombre de poches glandulaires situées dans l'abdomen et s'y amasse sous la forme de lamelles (4). Ce premier résultat fut bientôt confirmé par Huber (5), mais ne suffisait pas à ce profond et habile observateur. Poussé par l'esprit d'investigation dont il a donné aux entomologistes un si bel exemple, Huber a cherché si la cire sécrétée de la sorte

(1) *Biblia Naturæ* et *Collect. Academ.*, t. V, p. 237.

(2) *Observations sur les Abeilles* (*Mémoires de l'Académie des Sciences*, année 1712.)

(3) *Mémoire pour servir à l'Histoire des Insectes*, t. V, p. 403.

(4) *Philosophical Transactions*, année 1792.

(5) *Nouvelles observations sur les Abeilles*, t. II, chap. 1er.

par les abeilles préexistait dans leurs aliments et ne faisait que traverser leur corps pour aller s'accumuler dans les poches cirières de leur abdomen, ou bien, si elle était créée par ces insectes, et formée aux dépens des matières sucrées que ceux-ci vont puiser dans la corolle des fleurs. Dans la vue de résoudre cette question, il renferma des abeilles dans une ruche sans issue, et ne leur fournit pour toute nourriture que du miel ou du sucre; les ouvrières captives continuèrent néanmoins à construire des gâteaux, et il en conclut que les abeilles ont la faculté de transformer le sucre en cire.

Ce résultat, d'une grande importance pour l'entomologie, intéresse non moins vivement la physiologie générale, car il se lie d'une manière intime à une des questions les plus élevées de cette science: la théorie de la nutrition des animaux. Aussi a-t-on dû en tenir compte dans une discussion récente, et les observations de M. Grundlach (1) qui, dernièrement, a répété les expériences de Huber, mais qui a oublié d'indiquer le nom de son respectable guide, ont été citées par M. Liebig comme fournissant un des arguments les plus forts en faveur de l'opinion qu'il soutient. Mais les conclusions que le célèbre entomologiste de Genève et son émule de Cassel avaient tirées de leurs expériences n'étaient pas à l'abri de la critique; la plupart des chimistes ne les avaient enregistrées qu'avec réserve (2), et il devenait surtout difficile d'y avoir une confiance entière depuis que l'on avait vu que tous les aliments reconnus par la pratique comme étant favorables à l'engraissement des bestiaux, renfermaient des quantités de matière grasse suffisantes pour expliquer leur efficacité, sans attribuer à l'animal qui s'en nourrit la faculté de produire de la graisse. Effectivement,

(1) *Die naturgeschichte der Honigbienen;* Cassel, 1842.

(2) *Voyez* Berzelius, *Traité de Chimie*, t. V, p. 319. — Thenard, *Traité de Chimie*, t. IV, p. 477.

pour légitimer les conclusions de Huber, il aurait fallu constater la quantité de graisse préexistante dans le corps des abeilles soumises au régime saccharin, la comparer à celles de la cire produite, et examiner ensuite si, durant le cours de l'expérience, les animaux n'avaient pas maigri; car on sait que les sécrétions, en général, continuent pendant un certain temps, lors même que toute alimentation est interrompue, et s'effectuent, dans ce cas, aux dépens des matières préexistantes dans l'économie; la graisse déposée dans les diverses parties du corps est alors absorbée, et paraît être employée comme le sont les aliments dans les conditions ordinaires. Or, ni Huber, ni M. Grundlach n'avaient tenu compte de ces circonstances, et, par conséquent, on devait se demander si, dans les expériences de ces deux entomologistes, la cire sécrétée était bien réellement créée aux dépens du sucre dont leurs abeilles se nourrissaient, ou bien, si elle n'avait pas été recueillie préalablement sur les plantes, et tenue en réserve dans l'intérieur du corps de ces insectes, ainsi que cela paraît avoir lieu pour la graisse qui s'accumule en si grande quantité autour des viscères de la plupart des larves, et qui disparaît ensuite dans la période d'abstinence pendant laquelle s'achève la métamorphose complète.

Dans l'espoir de lever ces difficultés, nous nous sommes réunis pour répéter la célèbre expérience de Huber, en la complétant, autant que possible, à l'aide de l'analyse chimique dont cet observateur avait négligé le secours, et en nous préservant ainsi des causes d'erreur que nous venons d'indiquer.

Après diverses tentatives infructueuses, nous sommes parvenus à faire travailler nos abeilles retenues captives et soumises à un régime déterminé.

Notre première expérience fut défavorable à l'opinion de Huber. Un essaim, logé dans une ruche neuve, fut placé dans un cabinet dont la fenêtre était garnie de toile métal-

lique, et les abeilles furent nourries avec de la cassonade de sucre à discrétion. Après quelques jours de captivité, les ouvrières commencèrent à travailler et firent deux petits gâteaux; mais leur activité ne fut que de courte durée, et il parut bientôt qu'il leur était impossible de continuer la production de la cire, bien qu'elles n'en eussent fourni qu'une quantité très-limitée. En effet, les deux gâteaux ne pesaient que $4^{gr},284$, et n'ont donné que $3^{gr},5$ de cire pure. Or, les abeilles qui avaient concouru à leur production étaient au nombre de cinq mille six cent quinze. Chaque ouvrière n'avait donc fourni, terme moyen, qu'environ $\frac{1}{3}$ milligramme de cire, et l'analyse d'un certain nombre de ces insectes, faite avant le commencement de l'expérience, nous avait appris que le corps de chacun d'eux devait contenir environ 2 milligrammes de matières grasses toutes formées.

Ainsi, sous le régime du sucre, nos abeilles ne donnèrent que des quantités de cire fort restreintes, et les causes d'erreurs inévitables dans des recherches de ce genre étant plus considérables que les effets que nous aurions eu à mesurer, il nous a paru inutile d'examiner si la matière grasse obtenue avait été produite ou non durant le cours de cette expérience; nous avons préféré la recommencer en nous plaçant dans des conditions de régime plus favorables, c'est-à-dire en nourrissant les abeilles avec du miel, et en tenant compte, bien entendu, de la quantité de cire contenue dans cette substance alimentaire.

Quatre essaims furent placés dans des ruches vitrées, en communication avec autant de caisses disposées de façon à rendre facile l'introduction du miel et de l'eau destinés à la nourriture de nos abeilles. Trois de ces essaims n'ont fourni aucune parcelle de cire, bien que le régime auquel on les soumettait parût leur procurer une alimentation suffisante. Mais la quatrième ruche nous donna des résultats différents.

L'essaim, sujet de cette expérience, avait construit plu-

sieurs gâteaux dans son ancienne ruche, mais était très-faible, ne se composant que de deux mille cinq ouvrières. Le 7 juillet, nous les séquestrâmes, après avoir prélevé cent dix-sept individus destinés à être analysés, afin de nous éclairer sur la quantité de matière grasse déjà existante dans le corps de ces insectes.

Nous obtînmes ainsi $0^{gr},208$ de matière grasse.

Chaque abeille nous fournit donc, terme moyen, $0^{gr},0018$ de matière grasse (1); et, en appliquant cette donnée à l'évaluation de ces mêmes matières existant dans le corps des dix-sept cent quatre-vingt-huit ouvrières restantes, on voit que la quantité totale de matières grasses que possédait notre essaim captif ne devait guère s'élever au-dessus de $3^{gr},218$.

Le miel destiné à l'alimentation de nos abeilles fut également analysé, et nous fournit en poids $\frac{8}{10\,000}$ de matière cireuse. Pendant les premiers dix jours de l'expérience, nous introduisîmes dans notre ruche $411^{gr},779$ de cette substance alimentaire, et par conséquent nous donnâmes à nos ouvrières $0^{gr},329$ de matières grasses mêlées à des principes sucrés.

Peu de temps après leur reclusion, les abeilles commencèrent à travailler; et, le 18 juillet, c'est-à-dire le onzième jour de l'expérience, nous retirâmes de la ruche trois gâteaux, dont le poids brut s'éleva à 17 grammes environ, et dont toutes les cellules renfermaient des œufs ou des larves. Les jours suivants, nos abeilles donnèrent des signes d'une grande agitation, changèrent souvent de place, et ne commencèrent aucune construction nouvelle; mais cette interruption dans leurs travaux ne paraissait pas dépendre du

(1) Cette détermination s'accorde très-bien avec les résultats fournis par l'analyse d'un certain nombre d'abeilles provenant de trois autres ruches placées à peu près dans les mêmes conditions. Effectivement, dans une de ces expériences, nous trouvâmes, terme moyen, $0^{gr},0017$ de matières grasses par individu; dans la seconde, 0,0021, et dans une troisième, 0,002.

manque de matériaux pour leur bâtisse, car il tomba de l'abdomen de nos ouvrières un nombre considérable de lamelles de cire que nous eûmes soin de ramasser et de réunir aux gâteaux précédemment obtenus. L'expérience fut continuée jusqu'au 8 août, et, durant cette seconde période, nos abeilles en consommèrent $423^{gr},110$; un grand nombre périrent, et à la fin elles cessèrent de se réunir en groupes, chose qu'elles font toujours quand elles veulent construire des gâteaux.

Pour déterminer la quantité réelle de matières cireuses contenues tant dans les gâteaux que dans le corps des larves et dans les lamelles répandues sur le fond de la ruche, on dessécha d'abord les larves au bain-marie, puis on traita le tout, à trois reprises différentes, par l'eau bouillante, afin de dissoudre la matière sucrée et quelques autres substances étrangères. La masse ainsi purifiée fut soumise à l'action de l'alcool froid, qui laissa par évaporation au bain-marie un résidu pesant $0^{gr},064$, et paraissant être identique avec la matière grasse extraite précédemment des abeilles. Enfin le résidu qui avait résisté à l'action de l'alcool fut traité par l'huile de naphte bouillant, et ce liquide, évaporé d'abord au bain-marie et ensuite au bain d'huile à 140 degrés centigrades, laissa $11^{gr},451$ de cire pure.

Le poids total de cire fourni par nos abeilles était donc de $11^{gr},515$, ce qui, divisé par le nombre des ouvrières, donne, terme moyen, pour le produit de chaque individu, $0^{gr},0064$. Cette quantité est, comme on le voit, bien supérieure à celle des matières grasses préexistantes dans l'économie de nos insectes au début de l'expérience, ou introduite dans leur corps avec le miel dont nous les avions nourris. Mais, pour rendre nos résultats plus nets, il fallait chercher encore la quantité de graisse qui pouvait rester dans l'intérieur de nos ouvrières après qu'elles avaient fourni la cire dont il vient d'être question. Quelques jours après la cessation des travaux, nous retirâmes donc de la

ruche cent cinq abeilles neutres, afin d'en faire l'analyse. Loin d'avoir souffert du régime auquel nous les avions soumises, elles étaient en très-bon état, et semblaient avoir engraissé, car elles pesaient $13^{gr},418$; ce qui fait pour chaque individu $0^{gr},1277$, tandis qu'avant l'expérience le poids de chaque abeille n'était, terme moyen, que de $0^{gr},087$. Il était facile d'apercevoir la cire accumulée dans les poches sous-abdominales, et les huit plaques que nous en retirâmes chez un individu pesèrent $0^{gr},0015$. Enfin le corps de ces abeilles, après avoir été desséché au bain-marie, fut traité de la même manière que dans la première analyse, et l'on en obtint $0^{gr},442$ de matière grasse, ce qui revient à $0^{gr},0042$ par individu.

En terminant l'expérience, le 8 août, nous fîmes de nouveau l'analyse de nos abeilles. On opéra sur cinq cent quatre individus dont le poids moyen était de $0^{gr},106$ par individu, et l'on trouva que chacun renfermait encore, terme moyen, $0^{gr},004$ de matières grasses; ces insectes avaient donc un peu maigri pendant la seconde période de leur reclusion, mais cela s'explique facilement par la grande agitation à laquelle ils étaient alors en proie. Cependant ils renfermaient encore plus de deux fois autant de matières grasses qu'au commencement de l'expérience.

En rapprochant les chiffres que nous venons d'indiquer, on voit que la quantité de matières grasses préexistantes dans l'économie au commencement de l'expérience est tout à fait insuffisante pour expliquer la production de cire que nous venons de constater.

En effet :

La matière grasse préexistante dans le corps de chaque abeille a été évaluée à..... $0^{gr},0018$

Celle fournie à chaque ouvrière, durant tout le cours de l'expérience, ne dépassait pas..... $0^{gr},00038$

La quantité totale de matières grasses, dont l'origine pouvait être attribuée à l'alimentation, n'atteint donc pas pour chaque abeille... $0^{gr},0022$

Or, pendant le cours de l'expérience, chaque ouvrière a produit de la cire dans la proportion de..... $0^{gr},0064$

Et, après avoir fourni cette sécrétion abondante, chaque abeille contenait, dans l'intérieur de son corps, tant en cire qu'en graisse ordinaire..... $0^{gr},0042$

Total..... $0^{gr},0106$

Lorsque la saison nous le permettra, nous nous proposons de répéter cette expérience sur une plus grande échelle; mais les faits que nous venons d'exposer nous semblent montrer clairement que, sous l'influence d'une alimentation formée de miel pur, les abeilles *produisent* réellement de la cire.

La production de la cire constitue donc une véritable sécrétion animale; et, à cet égard, l'opinion des anciens naturalistes et de quelques chimistes modernes, au nombre desquels l'un de nous avait cru devoir se ranger, doit être rejetée. La belle observation de Huber, sur la conversion du sucre en cire, se trouve au contraire confirmée, et nous nous estimons heureux d'avoir été les premiers à faire disparaître les doutes qui nous empêchèrent d'adopter les résultats de cet habile expérimentateur, et les conséquences qui en découlent. Au moment où la chimie pénètre de plus en plus dans le domaine de la physiologie, toutes les opinions doivent être soumises à l'épreuve de la balance, qui saura démêler la vérité de l'erreur, et qui nous apprendra,

dans quel cas il y a simple passage de matières alimentaires dans les humeurs, et dans quels cas ces produits, au contraire, se modifient ou se transforment sous l'influence de l'organisme.

Il est très-probable que certaines matières grasses d'une nature spéciale, telle que la cholestérine, prennent naissance par des actions analogues à celles qui déterminent la formation de la cire; mais cette question ne peut être décidée que par l'expérience.

EXPÉRIENCES SUR L'ENGRAIS DES OIES;

PAR M. PERSOZ.

Je me suis procuré dix oies de même âge et de force sensiblement égale. On les priva de toute nourriture pendant environ douze heures, et on les pesa au bout de ce temps pour établir leur poids respectif. Une d'elles, le n° 10, fut immédiatement saignée, et je déterminai :

	k
1°. Le poids du sang égal à..	0,157
2°. Celui de la graisse qui entourait les intestins	0,100
3°. Celui de la graisse qui se trouvait dans le tissu sous-cutané et les autres parties du corps	0,212
4°. Et enfin le poids du foie	0,061

Au moyen de ces données, je calculai par hypothèse le poids respectif de chacune de ces parties dans les neuf oies qui me restaient au moment où l'on allait les soumettre pour la première fois à l'alimentation par le maïs. Les nombres résultant de ce calcul sont consignés dans un des tableaux annexés à mon Mémoire, le tableau C, en opposition avec le poids de ces mêmes parties donné par l'expérience.

Les quantités de maïs que ces neuf oies ont consommé se trouvent exprimées dans le tableau A. On n'y verra pas sans étonnement qu'une d'elles, le n° 2, a mangé jusqu'à

650 grammes de maïs par jour, ce qui formait à peu près la cinquième partie de son poids.

Pour pouvoir apprécier la quantité de graisse qui se formait en elles, je les pesai toutes à des époques déterminées : ces pesées se faisaient immédiatement avant le repas du soir, qui avait lieu douze heures après celui du matin; et, pour approcher le plus possible du chiffre exact de l'augmentation, je retranchai de chacune des pesées le poids de la moitié du dernier repas. Ainsi, par exemple, l'oie n° 1 fut pesée le 4 décembre au soir : son poids réel était de $4^{k},055$; mais, comme le matin elle avait mangé 217 grammes de maïs, supposant que la moitié se trouvait encore dans les intestins de l'animal, j'adoptai le chiffre $4^{k},055 - 108 = 8^{k},947$. En agissant ainsi, il m'a semblé rentrer, autant que possible, dans les conditions où se trouvaient les oies quand elles furent pesées pour la première fois.

On voit à la fois, par le tableau B, la distance à laquelle les diverses pesées ont été faites (sept jours), et l'augmentation qu'a éprouvée chaque oie durant chaque période.

Dans la colonne *a* de ce même tableau sont portés les nombres représentant la moyenne de l'augmentation pour chaque jour ; dans la colonne *e* se trouve relatée la quantité du maïs consommé par chaque oie. Le chiffre de l'augmentation des oies, multiplié par 100, ayant été divisé par la quantité de maïs employé, on a pu établir la relation existant entre la quantité de maïs consommé et l'augmentation des oies *f*.

Dans les dix premières colonnes *aa'*, *bb'*, *cc'*, *dd'*, *ee'*, du tableau C, nous mettons en regard les quantités calculées de sang, de foie, de graisse que nous supposons exister dans les oies non engraissées, avec les quantités correspondantes de sang, de foie et de graisse retrouvées dans les oies après leur engrais. Dans la colonne *f* se trouvent les nombres représentant la quantité de graisse qui s'est formée durant l'alimentation. Ces nombres ont été établis en retranchant de

la totalité de la graisse recueillie la quantité censée exister toute formée dans les oies maigres. Dans la colonne *g* est représentée l'augmentation totale de chacune des oies, afin qu'on puisse comparer le chiffre de cette augmentation avec celui qui exprime la quantité de graisse retirée de chacune d'elles (voyez colonne *e'*). Dans la colonne *h* figurent les quantités de maïs consommées par chaque oie; dans la colonne *i*, la quantité de graisse que ce maïs représente; enfin dans la colonne *k* on trouve les nombres représentant la différence qui existe entre les quantités de graisse qui se sont formées par l'alimentation du maïs (colonne *f*), et la quantité de graisse qui se trouvait dans le maïs, en admettant, ce qui réellement ne peut pas être, que cette dernière ait été entièrement utilisée par l'oie.

En jetant un coup d'œil sur le tableau A, on voit que les oies n'ont pas supporté le régime d'alimentation, décrit précédemment, pendant le même nombre de jours; que les unes ont dû être tuées au bout du dix-neuvième jour, tandis que d'autres ont pu être gavées jusqu'au vingt-quatrième. Dans ce pays-ci, les personnes qui s'occupent de l'engrais des oies s'accordent toutes à dire qu'une oie ne peut être engraissée avec profit si l'on est obligé de la tuer soit avant dix-huit, soit après vingt-quatre jours d'engrais.

Par ce qui est inscrit aux colonnes *a* et *b* du tableau B, on voit que toutes les oies ont augmenté de poids, mais que cette augmentation a été faible dans les oies n°s 1 et 5, qui, par suite d'une fâcheuse influence, ont toutes deux considérablement perdu de leur poids dans l'espace de deux jours.

	k
En effet, l'oie n° 1 pesait, au 14 décembre	4,350
et le 16 elle ne pesait plus que.....	3,755
Différence ou perte.....	0,595
	k
L'oie n° 5 pesait, au 18 décembre.....	4,458
et le 20 elle ne pesait plus que.....	4,016
Différence ou perte.....	0,442

Le 14 décembre, la femme qui s'était chargée du soin de mes oies me prévint que celle qui portait le n° 1 devait être immédiatement saignée, parce que, disait-elle, si l'on continuait à la gaver, non-seulement la nourriture ne lui profiterait plus, mais encore l'animal perdrait de son poids. Curieux de vérifier cette assertion, je voulus qu'on continuât à la traiter comme précédemment, et je vis avec la plus grande surprise que le surlendemain elle avait déjà perdu, comme je l'ai dit plus haut, $0^k,595$.

Pendant cette période, que j'appellerai de *désagrégation*, les excréments de cette oie étaient lactescents, et contenaient, ainsi que je le vis plus tard, beaucoup plus de graisse que ceux des autres oies. C'est à ce caractère liquide et laiteux que la femme déjà mentionnée avait jugé nécessaire de tuer l'oie n° 1.

Ce phénomène de désagrégation me parut si intéressant, que je me disposais à l'étudier dans tous ses détails sur l'oie n° 5; mais celle-ci étouffa.

Je ne manquerai pas, à la première occasion, d'examiner ce fait, qui me paraît digne d'attention.

Je dois dire que les augmentations qui correspondent aux deux ou trois derniers jours d'alimentation ne sont point rigoureusement exactes, et que, pour la plupart, elles doivent être envisagées comme étant trop élevées, attendu les mauvaises digestions qu'entraîne l'état maladif de l'animal à cette dernière période de l'engrais. Ainsi, dans l'appareil digestif de certaines oies, nous avons retrouvé de 230 à 250 grammes tant de maïs que de matières pultacées, tandis que dans les intestins de l'oie n° 10, tuée avant l'engrais, il n'y avait que 55 grammes de matières excrémentitielles. En négligeant donc ces dernières augmentations, et en ne tenant compte que de celles qui portent sur quatorze à vingt jours d'alimentation par le maïs, on voit que l'augmentation, calculée par rapport à la nourriture consommée, a toujours été en décroissant, à deux ou trois exceptions près.

Les nombres exprimés aux colonnes a et a' du tableau C

établissent, si ce n'est pour les oies n°s 1 et 5, que le poids du sang a presque doublé pour toutes. Dans le sang qu'on retire des oies engraissées par le maïs, on constate d'assez notables changements. Parfois il est tout à fait rouge; d'autres fois il est d'un blanc rosé, ce qui arrive le plus ordinairement, et d'autres fois enfin il est blanc, et a l'aspect de la crème. Dans le second cas, il se sépare en deux substances : l'une, rouge, se dépose sous forme de caillots; l'autre, plus liquide, a des propriétés physiques qui la rendent comparable à du lait. Cette partie séreuse ne contient plus que des traces d'albumine; car chauffée ou traitée par l'acide nitrique, elle ne donne qu'un faible coagulum.

Le sang retiré des oies grasses diffère aussi de celui des oies maigres par la quantité de graisse qu'il renferme et qu'on sépare facilement, sous forme d'un liquide oléagineux, par une simple dessiccation du sang dans une étuve, et à plus forte raison par l'éther.

Quant aux propriétés physiques du corps gras qui se rencontre daus le sang des oies grasses, elles offrent beaucoup plus d'analogie avec la graisse du maïs qu'avec celles qu'on trouve, soit sur l'épiploon, soit dans le tissu sous-cutané; c'est ce que nous espérons pouvoir démontrer un peu plus tard par l'étude comparée des propriétés chimiques de ces corps gras.

Beaucoup de graisse s'ajoute au foie d'une oie ainsi engraissée. On voit, par la comparaison des nombres inscrits aux colonnes *b* et *b'* du tableau C, que l'augmentation du foie a été, à deux exceptions près, de cinq à six fois le poids primitif de cet organe. Les foies des oies n°s 1 et 5, au lieu d'être fermes et blancs comme ceux des sept autres, étaient brunâtres, injectés de sang, flasques et spongieux, présentant en un mot tous les caractères physiques résultant d'une réduction de volume, qui s'explique par la perte qu'ont éprouvée ces deux oies, et à laquelle le foie ne pouvait rester étranger. Nous avons cru remarquer une certaine relation entre le développement du foie et celui de la graisse.

Or, si cela est vrai, l'inverse doit l'être aussi, en sorte que la relation qui se constate durant l'assimilation doit se maintenir dans la désagrégation.

Que sous ce dernier point de vue nos observations aient porté sur le foie des oies maigres ou sur celui des oies grasses, nous avons toujours observé que le poids du foie est environ la moitié de celui de la graisse retirée des intestins, et environ le quart de celui de la graisse répartie dans les autres parties du corps de l'animal.

	OIE N° 10, non engraissée.	OIE N° 5, engraissée, mais qui étouffa.	OIE N° 9, engraissée.
	k	k	k
Poids du foie.....	0,062	0,160	0,335
Poids de la graisse des intestins.....	0,100	0,370	0,605
Poids de la graisse trouvée dans les autres parties de l'oie.....	0,212	0,762	1,065

Toutefois, on ne doit pas ajouter à ces observations sur la relation qui semble exister entre le foie et la graisse d'une oie, plus d'importance qu'elles n'en ont réellement, tant qu'elles ne sont fondées que sur un si petit nombre d'exemples.

En comparant les nombres de la colonne e', qui représentent la quantité de graisse absolue trouvée dans les oies engraissées avec les nombres consignés dans la colonne g, qui en exprime l'augmentation de poids, on voit que ces derniers, pour les nos 1, 2, 5, 6, 7, 8 et 9, sont inférieurs à la quantité de graisse trouvée. Dans les oies nos 1 et 6, non-seulement le chiffre exprimant leur augmentation absolue de poids est inférieur à celui qui représente la totalité de la graisse, mais il l'est encore à ce même nombre diminué du poids de la graisse qui devait se trouver dans l'oie maigre. J'estime que, si j'avais pu établir le chiffre réel de l'aug-

mentation du poids des oies engraissées, l'exception que je viens de signaler n'aurait pas existé, et que dans toutes il y aurait eu une portion de l'animal lui-même qui eût participé, d'une manière quelconque, à la formation de la graisse. Mais cette évaluation rigoureuse était impossible, puisque, ainsi que nous l'avons dit, il y avait dans beaucoup d'oies des aliments non digérés dont on ne pouvait défalquer le poids inconnu et indéterminable des matières fécales qu'elles contenaient lors de leur pesée au commencement de l'expérience.

A l'appui de cette proposition, que les oies engraissées sont moins charnues que les oies maigres, je dirai qu'en dosant la fibre musculaire d'une oie maigre, j'ai trouvé $0^k,881$, tandis qu'en dosant la fibre d'une oie grasse, je n'ai trouvé que $0^k,798$. Maintenant, si cette proposition paraît en contradiction avec les observations de M. Liebig, il ne faut sans doute l'attribuer qu'à ce que l'opération citée par ce célèbre chimiste a été faite dans des conditions toutes différentes de celles sur lesquelles nous avons basé notre propre opinion. D'abord l'oie engraissée à Giessen ne pesait que 2 kilogrammes avant d'être mise en expérience, tandis que les oies que nous avons fait engraisser pesaient, en moyenne, plus de 3 kilogrammes; dès lors on doit penser que l'animal n'était pas arrivé au terme de son accroissement, et que le maïs qu'il a consommé a d'abord servi à son développement. En second lieu, l'oie dont il s'agit, si elle eût été gavée comme on a l'habitude de le faire en Alsace, n'eût certainement pas pu supporter ce régime pendant trente-six jours; or, si elle a vécu aussi longtemps, c'est qu'elle a consommé journellement moins de maïs que les nôtres. Nous voyons, en effet, que, tandis que celles-ci mangeaient en moyenne 494 grammes par jour, l'oie dont parle M. Liebig n'en consommait en moyenne que $0^k,333$. Faisons remarquer, en outre, que ce dernier nombre n'exprimerait le rapport exact du maïs consommé journellement par l'oie de Giessen, qu'autant qu'on aurait fait usage, comme nous l'avons fait à Stras-

bourg, de maïs ancien, attendu que la valeur nutritive de celui-ci est de beaucoup supérieure à celle du maïs récolté dans l'année. Cela est si bien reconnu dans ce pays-ci, que le maïs ancien se vend en moyenne de 15 à 16 francs l'hectolitre, tandis que 1 hectolitre de maïs nouveau ne se vend que 10 francs 50 centimes.

Nous pensions que cette supériorité si bien reconnue du maïs ancien sur le nouveau pourrait s'expliquer par la dessiccation que le maïs subit durant son exposition à l'air, dessiccation qui, ayant pour résultat d'opérer la réduction du maïs, doit en augmenter le pouvoir nutritif. Mais, pour que cette explication fût pleinement satisfaisante, il aurait fallu qu'en additionnant les nombres exprimant, 1° la valeur de cette réduction, 2° l'intérêt du capital, 3° le déchet, on obtînt un total dont le chiffre ajouté à celui du maïs nouveau représentât à peu près le prix moyen du maïs ancien; or, c'est ce qui n'est pas, ainsi que nous allons le démontrer.

Pour connaître la réduction qu'éprouve le maïs par son exposition à l'air, nous avons comparé entre eux les poids de volumes égaux de maïs, tant ancien que nouveau.

Des pesées faites à la halle de notre ville, il résulte que
le poids d'un hectolitre de maïs ancien varie de.... 72 à 78 kilog
Et que celui d'un hectolitre de maïs nouveau varie de. 65 à 73

Différence..... $\frac{7+5}{2} = 6.$

D'une autre part, en faisant des pesées sur une plus petite échelle, j'ai obtenu les résultats ci-après :

Maïs ancien, de même qualité que celui employé à l'engrais des oies sur lesquelles nous avons expérimenté.

	k	
Poids de 1 litre.....	0,765	Moyenne, 76k,73 l'hectolitre.
id. *id*.....	0,765	
id. *id*.....	0,770	
	2,302	

Maïs nouveau qui venait d'être égrené.

Poids de 1 litre.....	0,669	Moyenne, 66k,93 l'hectolitre.
id. *id*.....	0,664	
id. *id*.....	0,675	
	2,008	

D'après ces données on peut, sans crainte de s'écarter beaucoup de la vérité, estimer à 10 pour 100 la perte occasionnée par la dessiccation. Si maintenant on évalue à 5 pour 100 l'intérêt du capital, et à 3 pour 100 le déchet, le total sera de 18 pour 100 à ajouter au prix moyen du maïs nouveau.

	f	
Celui-ci étant de.....	10,50	
L'intérêt et la perte de.....	1,89	
Le prix du maïs ancienne devrait donc être que de.	12,49	au lieu de 15,50.

Cette comparaison entre le prix calculé du maïs ancien et son prix réel démontre que la préférence dont il jouit doit être due, en grande partie, à une cause ou plutôt à une qualité encore inconnue, inhérente à cette semence quand elle arrive à un certain degré de vétusté. Cette qualité serait-elle en relation avec le fait que nous allons signaler, et d'après lequel le maïs ancien contiendrait plus d'huile que le maïs nouveau? Il y aurait témérité de notre part à nous prononcer dès à présent. Sur 100 parties de maïs récolté en 1842, nous avons retiré 7,850 d'huile; et sur 100 parties de maïs récolté en 1843, et égrené le 20 janvier 1844, nous avons retiré 3,400.

Si notre attention s'était portée plus tôt sur ce point important, nous aurions pu faire des expériences sur le maïs à partir du moment où il venait d'être récolté, et répéter de temps en temps nos expériences, afin de voir si réellement en vieillissant il ne subit pas, ainsi que beaucoup de fruits et de semences, une espèce de maturation ayant pour résultat de développer dans le maïs une plus grande quantité de corps gras.

Si de nouvelles expériences à ce sujet venaient à justifier le fait isolé que nous venons de rapporter, on trouverait là l'explication du désaccord qui existe entre les résultats obtenus à Paris et à Giessen, par des chimistes également habiles, touchant la quantité d'huile que renferme le maïs.

Selon les uns, le maïs renferme de 7 à 9 pour 100 de graisse;

Selon les autres, il en renferme de 1 à 4 pour 100;

Selon d'autres, enfin, il n'en renfermerait point.

Les nombres inscrits colonne *k* font ressortir la différence qui existe entre le poids de la graisse formée dans l'oie et celui de la graisse renfermée dans le maïs consommé, et nous prouvent péremptoirement qu'une forte proportion de graisse a dû se former aux dépens du sucre et de la fécule du maïs. Mais, comme lorsqu'une oie en engrais digère bien, ses excréments (1) ne renferment plus que le son proprement dit avec une certaine quantité de graisse, il faut admettre aussi que la graisse du maïs doit, selon toute probabilité, contribuer, pour une certaine part, à la graisse retrouvée dans l'oie.

D'une autre part, si les corps gras qui se trouvent dans les aliments exercent sur ceux qui s'en nourrissent une influence bien reconnue, est-il dit pour cela que les aliments dans lesquels il n'y a pas de graisse soient impropres à l'engrais des animaux? C'est ce que l'expérience n'a pas encore prouvé, car ce n'est pas répondre à la question que de dire qu'on peut engraisser des porcs avec des pommes de terre. N'ajoute-t-on pas toujours à cet aliment, soit des eaux grasses, soit quelques substances renfermant de la graisse? S'il en est ainsi, rien n'est encore résolu à cet égard.

Le fait bien établi de la diminution de l'albumine dans le sang des oies grasses, celui de la participation que semble avoir la matière même de l'oie à la formation de la graisse, nous donne à penser qu'on parviendrait peut-être, au moyen d'une fécule pure, mélangée avec une matière azotée (albumine ou caséine), à composer pour les oies une nourriture exempte de graisse. Si, par ce moyen, que nous allons tenter, nous parvenions à les nourrir et à les engraisser, la

(1) Le poids des excréments desséchés a été, dans nos expériences, de 12 à 15 pour 100 de celui du maïs consommé.

100 parties d'excréments desséchés et finement pulvérisés ayant été traitées par l'éther, nous en avons retiré de 9 à 10,5 pour 100 d'huile.

question serait tranchée d'une manière définitive, et ce fait, joint à celui de la diminution de l'albumine dans le sang des oies engraissées, expliquerait alors pourquoi des engraisseurs expérimentés commencent d'abord par pousser à la chair avant de pousser à la graisse. Si, au contraire, le résultat était négatif, et qu'il fût prouvé qu'une certaine quantité de graisse est indispensable à l'engrais, nos observations relatives au plus ou au moins de corps gras que renferme le maïs, suivant qu'il est vieux ou nouveau, acquerraient beaucoup d'intérêt, car elles expliqueraient pourquoi on préfère le fourrage déjà un peu ancien au nouveau pour la nourriture des bestiaux; pourquoi généralement, dans nos pays, on reconnaît plus de qualité au blé battu en janvier ou février, et pourquoi enfin ceux qui cultivent le maïs le laissent en grappes et l'exposent à l'air pendant toute une année sous des hangars ou sous des toits.

D'après ce que nous avons dit, l'oie pouvant être considérée comme un véritable laboratoire où se fabrique de la graisse, il suffira d'évaluer exactement, au moyen d'appareils convenablement appropriés, les matériaux gazeux, liquides ou solides qui y entrent, et ceux qui en sont expulsés ou qu'on en extrait, pour établir une théorie rationnelle sur la formation de la graisse, et décider si l'oxygène agit directement ou indirectement sur la fécule ou sur le sucre pour transformer en graisse ces principes immédiats.

Résumons-nous et disons :

1°. Que, d'après nos expériences, l'oie, en s'engraissant, ne s'assimile pas seulement la graisse contenue dans le maïs, mais qu'elle en forme elle-même une certaine quantité aux dépens de l'amidon et du sucre du maïs, et peut-être aussi à l'aide de sa propre matière, puisque la quantité de graisse formée en elle est ordinairement plus du double de celle qui se trouvait dans le maïs;

2°. Qu'après avoir été engraissée, une oie contient une

quantité de graisse supérieure à l'augmentation de poids qu'elle a subie;

3°. Que, durant l'engrais, le sang des oies change de composition; qu'il devient riche en graisse, et que l'albumine en disparaît ou s'y modifie;

4°. Qu'enfin, il semble exister une certaine relation entre le développement du foie et la quantité de graisse produite.....

RECHERCHES EXPÉRIMENTALES

Sur le développement de la graisse pendant l'alimentation des animaux;

PAR M. BOUSSINGAULT.

§ I. — Ces recherches ont été entreprises dans l'espoir d'éclairer une des questions physiologiques les plus controversées, celle de l'origine de la graisse des animaux. En s'appuyant sur la pratique des nourrisseurs, on est assez naturellement conduit à penser que les matières sébacées qui entrent dans l'organisme dérivent uniquement des principes analogues aux corps gras qui préexistent dans les aliments végétaux; et dans cette hypothèse, la quantité de graisse fixée ou sécrétée par un animal, dans un temps donné, serait à peu près représentée par les substances solubles dans l'éther et l'alcool, mais insolubles dans l'eau, qui font partie des fourrages consommés. D'un autre côté, on a expliqué la formation de la graisse par une simple modification des principes à composition ternaires qui entrent habituellement, pour une très-forte proportion, dans la nourriture des herbivores; ainsi, d'après cette manière de voir, l'amidon, le sucre, la gomme, le sucre de lait pourraient se changer en corps gras en perdant, sous l'influence vitale, une partie de leur oxygène (1).

(1) Liebig, *Chimie organique appliquée à la physiol. et à la pathologie*, 1842.

Entre ces deux opinions extrêmes, dont l'une voit la graisse toute formée dans les aliments, tandis que l'autre admet qu'elle est élaborée dans le sang et même avec les matériaux du sang, vient se placer une opinion plus modérée, et qui s'est fortifiée par la connaissance de certains phénomènes de fermentation, observés dans ces derniers temps, qui établissent que le sucre en contact avec certains ferments azotés peut donner naissance à des acides gras, à des huiles. C'est ainsi que le sucre produit de l'acide butyrique lorsqu'il est soumis à l'influence du caséum en putréfaction ; c'est également pendant la fermentation des pommes de terre, des betteraves, des céréales, du marc de raisin, qu'apparaît une huile que l'on considère aujourd'hui comme l'alcool de l'acide valérianique, acide primitivement découvert par M. Chevreul dans la graisse du dauphin et du marsouin. Il est donc possible que, dans l'acte de la digestion, le sucre ou ses congénères subissent une fermentation spéciale donnant des matières grasses, qui, une fois formées, seraient absorbées par les chylifères. On le voit, cette opinion mixte se confond, au point de vue physiologique, avec celle qui soutient la préexistence des matières grasses dans la nourriture; car il importe peu, physiologiment parlant, que la graisse assimilée soit ingérée directement, ou qu'elle prenne naissance dans l'estomac, cavité où les aliments sont encore en dehors de l'organisme animal (1). Si cette transformation s'effectue réellement dans l'estomac, ce qui n'est point encore suffisamment démontré, les animaux partageraient avec les végétaux la faculté de créer des corps gras, et cela probablement par des moyens analogues. On voit, en effet, l'amidon et la matière sucrée disparaître graduellement dans les plantes, à mesure que la matière grasse s'accumule dans

(1) Dumas, Boussingault et Payen, Recherches sur l'engraissement (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome VIII, page 63).

leurs graines. La sève des palmiers est une abondante source de sucre jusqu'au moment où le fruit devient une source d'huile non moins productive. Je mentionnerai enfin, pour compléter ce rapide exposé des idées émises sur la production de la graisse, l'opinion qui attribue aux principes azotés des aliments la propriété de concourir efficacement à la production du tissu adipeux; c'est cette opinion que j'avais adoptée tacitement à l'époque de mes premières recherches sur la valeur alimentaire des fourrages, alors que je considérai leur élément azoté comme le plus nutritif, le plus important, celui qui suffisait seul au développement de la chair des animaux en croissance, à la sécrétion du lait, à l'engraissement. Au reste, aucune des hypothèses que je viens de rappeler n'est en opposition formelle avec celle qui reconnaît, dans les matières grasses bien caractérisées des plantes, l'origine la plus directe, la moins contestable de la graisse qui s'accumule dans les animaux soumis à un régime surabondant.

La question de la production de la graisse pendant l'alimentation a soulevé une controverse des plus vives; on a beaucoup discuté et très-peu expérimenté. J'ai donc cru faire une chose utile en entreprenant de nouvelles recherches. J'avais eu d'abord le projet de limiter mes observations à l'examen d'un seul point de la question, celui de savoir s'il est possible d'engraisser des porcs en les nourrissant uniquement avec des pommes de terre, qui, on le sait, ne contiennent qu'une proportion insignifiante de matières grasses. Il est de toute évidence que, si l'amidon se convertit en graisse pendant l'acte de la digestion, il y aurait, en général, un avantage décidé à opérer l'engraissement avec les tubercules, puisque la porcherie n'aurait plus à supporter la dépense assez élevée qu'occasionne l'introduction des pois, du seigle, du maïs dans la ration; mais il m'a paru convenable de donner plus d'extension à mes expériences. C'est ainsi que j'ai été conduit à suivre avec une minutieuse attention le développement du porc, depuis sa naissance, en

tenant un compte exact des aliments consommés pendant sa croissance et son engraissement. Enfin, j'ai suivi avec le même soin l'engraissement de quelques oiseaux de la basse-cour. Comme j'ai exécuté ces recherches en me dégageant de toute idée préconçue, je me bornerai, dans ce qui va suivre, à présenter les faits dans l'ordre où ils ont été observés, les livrant ainsi à l'appréciation de chacun.

§ II. — *Porcs mis au régime exclusif des pommes de terre.*

Trois jeunes porcs, âgés de huit mois, issus de la même mère, ont pesé :

	k
Le n° 1.....	60,55
Le n° 2.....	60,00
Le n° 3.....	59,50

Les n°s 2 et 3 ont été mis au régime exclusif des pommes de terre cuites, délayées dans l'eau, additionnée d'une petite quantité de sel marin. Chaque porc a été logé dans une cellule planchéiée, afin de ne pas être obligé de donner de la litière. Cette précaution était indispensable, parce que le porc est très-porté à manger la paille de son coucher, lorsqu'il ne reçoit que des racines ou des tubercules pour aliment. Les deux porcs séquestrés ne sortaient que rarement, et uniquement pour aller se baigner. Les cellules avaient une lucarne par laquelle les animaux pouvaient regarder au dehors ; on avait adopté cette disposition pour obvier aux inconvénients graves qu'un régime cellulaire trop rigoureux n'eût pas manqué de présenter.

Les pommes de terre étaient cuites à la vapeur, écrasées entre deux cylindres, et délayées dans de l'eau de fontaine. Cette nourriture était donnée à discrétion et distribuée deux fois par jour.

Au moment où les porcs n°s 2 et 3 entrèrent en cellule, le porc n° 1 fut tué.

Résultats de l'abattage du porc n° 1, pesant 60^{k},55 :

	k	k
Lard, sans la peau	9,47	
Saindoux	2,30	15^{k},48
Autre graisse adhérente à l'intérieur	2,84	
Graisse retirée des os par l'ébullition	0,87	
Os dégraissés, bouillis et essuyés	3,87	
Peau avec soies	5,01	
Sang recueilli	2,17	
Viande débarrassée de graisse (viande rouge)	24,03	
Foie, langue, larynx, poumons, filet, bile, cœur	2,83	
Cervelle	0,12	
Rognons	0,12	
Estomac et intestins, vidés et lavés	2,16	
Rate	0,06	
Vessie vide	0,05	
Aliments ingérés, excréments, urines, pertes	4,65	
	60,55	

Détermination de la matière grasse contenue dans les pommes de terre qui ont été consommées par les porcs n°s 2 et 3.

(*a*) Une pomme de terre rouge pesant, au moment où elle venait de sortir du champ, 52^{gr},68, a été cuite au four, elle pesait alors 39^{gr},95. La dessiccation fut achevée à l'étuve, et la matière, réduite en poudre impalpable, a été traitée par l'éther; on a obtenu 0^{gr},108 d'une huile épaisse incolore. Soit 0,0021 de matière grasse dans la pomme de terre crue.

(*b*) Une pomme de terre jaune ancienne, du poids de 75^{gr},28, a été coupée en tranches minces, on l'a fait bouillir pendant une heure et demie dans de l'acide chlorhydrique étendu d'eau. Les tranches ont conservé leur forme, elles avaient pris un aspect gélatineux, cependant l'amidon était éliminé; car, jetées sur un filtre, lavées à grande eau et desséchées, les tranches n'ont plus pesé que 0^{gr},98; ce résidu pulvérisé a été mis en digestion dans l'éther. On a retiré en totalité 0^{gr},110 d'une substance grasse ayant la consistance du beurre, très-fusible, d'un jaune tirant au

brun, sans saveur, et d'une odeur assez agréable. Soit 0,0015 de matière grasse dans la pomme de terre jaune.

(*c*) On pouvait présumer que la plus grande partie du principe huileux de la pomme de terre résidait dans la pelure du tubercule ; c'est ce qui a lieu en effet. 5 kilogrammes de pommes de terre pelées, comme on le pratique ordinairement, ont fourni 770 grammes d'épluchures, qui, séchées à l'air, se sont réduites à 232 grammes.

2^{gr},59 de ces pelures ont donné, par des traitements successifs, faits à l'aide de l'éther, une matière huileuse épaisse, incolore, d'une odeur nauséabonde et d'une saveur âcre ; par une exposition prolongée dans l'étuve, l'odeur et la saveur ont disparu. L'huile, à sa sortie de l'étuve, a pesé 0^{gr},090. Des 232 grammes de pelures séchées à l'air, on eût retiré 8^{gr},062 de graisse ; et comme ces pelures provenaient de 5 kilogrammes de tubercules, on peut admettre que la pomme de terre examinée renfermait au minimum 0,0016 de matière grasse, puisqu'on néglige la petite quantité d'huile qui devait nécessairement se trouver dans la substance amylacée.

(*d*) Une pomme de terre rouge du poids de 43^{gr},28, traitée par l'acide et par l'éther, a donné 0^{gr},085 d'une matière huileuse, légèrement colorée en rose. Soit 0,002 de matière grasse.

En résumé :

(*a*) a fourni.....	0,0021 de principes gras.
(*b*) a fourni.....	0,0015
(*c*) a fourni.....	0,0016
(*d*) a fourni.....	0,0020
Moyenne....	0,0018

On peut donc, sans crainte d'erreur sensible, admettre que 1 000 kilogrammes de pommes de terre renferment 2 kilogrammes de matière grasse, et cela d'autant mieux, qu'il est vraisemblable que, pendant la dessiccation du résidu de l'évaporation de la dissolution éthérée, on perd une

certaine quantité d'une huile odorante. Je dois cependant faire observer que je n'ai pas réussi à obtenir ce principe volatil, en distillant avec de l'eau, non-seulement la pomme de terre, mais même les pelures du tubercule. L'eau qui a passé à la distillation avait l'odeur de l'eau-de-vie de pommes de terre, une saveur très-perceptible; mais je n'ai pas obtenu une seule goutte d'huile, bien que j'opérasse sur d'assez fortes quantités de matières.

Résultats obtenus avec le porc n° 2 :

	k
Au commencement de l'expérience le porc n° 2 pesait....	60,00
Après quatre-vingt-treize jours de régime aux pommes de terre, il a pesé.....	67,24
Augmentation de poids en quatre-vingt-treize jours.....	7,24
Par jour.....	0,08

Il est à remarquer que l'accroissement de poids diurne, constaté sur les jeunes porcs dans la quinzaine qui a précédé les observations, oscillait entre $0^k,20$ et $0^k,30$. Les porcs recevaient alors par jour $3^k,6$ à $3^k,9$ de pommes de terre, délayées dans une dizaine de litres de petit-lait mêlé à des eaux grasses et à des résidus de cuisine. Le porc n° 2 était en bonne santé. Dans les quarante et un jours qui ont suivi la mise en cellule, ce porc a mangé :

Par jour 6 kilogrammes de pommes de terre cuites, soit.....	246 kilogr.
Dans les cinquante-deux jours suivants, la ration n'a plus été que de 5 kilogrammes, soit.....	260
Pommes de terre cuites consommées en quatre-vingt-treize jours.....	506

J'ai trouvé, en faisant cuire à la vapeur de fortes quantités de tubercules, qu'en moyenne, 100 kilogrammes de pommes de terre en perdent 7 par la cuisson; par conséquent, 506 kilogrammes de tubercules cuits représentent 544 kilogrammes de pommes de terre crues, renfermant, d'après les essais précédents, $1^k,09$ de matières grasses. Durant les quatre-vingt-treize jours, le porc a rendu 104 kilogrammes d'excréments humides, qui, d'après plusieurs

dessiccations, devaient renfermer pour 100, 16 de substances sèches. L'excrément sec a abandonné à l'éther 2,2 pour 100 d'une matière grasse jaunâtre, très-fusible et ayant la consistance du suif. Ainsi, en quatre-vingt-treize jours, le porc n° 2 a rendu $16^k,6$ de substance sèche, dans laquelle il entrait $0^k,37$ de graisse dont il faudra tenir compte.

Résultats de l'abattage du porc n° 2, pesant $67^k,27$:

	k	
Lard sans la peau	11,32	16k,27
Saindoux	2,32	
Autre graisse adhérente à l'intérieur	1,53	
Graisse retirée des os par l'ébullition	1,10	
Os dégraissés, bouillis et essuyés	4,32	
Peau avec soies	6,82	
Sang recueilli	3,24	
Viande débarrassée de graisse (viande rouge)	26,90	
Foie, langue, larynx, poumons, bile, cœur	2,93	
Cervelle	0,12	
Rognons	0,22	
Estomac et intestins, vidés et lavés	2,76	
Rate	0,17	
Vessie vide	0,05	
Aliments ingérés, excréments, urines, perte	3,47	
	67,37	

Ainsi, il y avait dans le porc n° 2 environ 1 kilogramme de graisse de plus qu'il n'en existait dans le porc n° 1; à cette graisse, il faut encore ajouter celle qui a été retrouvée dans les excréments rendus. Les pommes de terre consommées par le porc n° 2 contenaient assez de principes gras pour expliquer ce développement de graisse, si l'on considère surtout que les matières grasses des tubercules ont été dosées après une fusion préalable, et que, pour cette raison, elles ne renfermaient pas d'humidité.

La graisse de porc, tout au contraire, dans l'état où elle a été pesée, n'était pas exempte d'eau ou de matières étrangères; il convenait donc, pour l'exactitude de la comparaison, de ramener cette graisse à la même condition de séche-

resse où se trouvait celle qui dérivait des pommes de terre. J'ai, dans ce but, fait fondre 5 kilogrammes des diverses graisses du porc.

Pertes éprouvées par la graisse de porc pendant sa fusion.

	LARD sans la peau.	SAINDOUX.	GRAISSE adhérente à l'intérieur.	GRAISSE d'os figée à la surface de l'eau.
	k	k	k	k
Poids avant la fonte.....	5,00	5,00	5,00	5,000
Poids après la fonte.....	4,66	4,70	4,56	3,800
Perte due à l'eau vaporisée.....	0,34	0,30	0,44	1,200
Poids apr. l'enlèvem. des crotons.	4,20	4,30	4,12	"
Perte due aux crotons.....	0,46	0,40	0,44	"
Perte totale par la fonte.....	0,80	0,70	0,88	1,20
Perte pour 100.....	16	14	18	24

On peut donc, en prenant la moyenne de la perte éprouvée par les graisses qui sont les plus abondantes, porter à 0,16 le déchet occasionné par la fonte, et admettre que 100 grammes de graisse pesée après l'abattage répondent à 84 de graisse sèche et privée de crotons.

Résumé de l'expérience faite sur le porc n° 2 :

	k
Le porc n° 1 pesait 60k,55, et contenait en graisse. ..	15,48
Le porc n° 2 a pesé 67k,27, et a donné en graisse.....	16,27
Gain probable en graisse.....	0,79
Représentant en graisse fondue.....	0,167
Graisse rendue avec les excréments	0,37
Gain total en graisse fait par le n° 2.....	1,04
Dans les 544 kilogrammes de pommes de terre consommées, il entrait en graisse.....	1,09
Excès de la matière grasse contenue dans la nourriture.	0,05

Résultats obtenus avec le porc n° 3 :

	k
Lors de l'abattage du porc n° 1, le porc n° 3 pesait... .	59,50
Après avoir été nourri avec des pommes de terre cuites pendant deux cent cinq jours, il a pesé.....	84,00
Augmentation de poids en deux cent cinq jours.	24,50
Par jour.....	0,12

La pomme de terre cuite a été donnée par jour à discrétion; voici quelles ont été les quantités consommées à diverses époques :

Durant les 10 premiers jours,	ration 5	kilogrammes, somme	50 kilogr.
les 51 jours suivants,	ration 6	"	306
les 31 jours suivants,	ration 7	"	217
les 65 jours suivants,	ration 8	"	520
les 32 jours suivants,	ration 5	"	160
les 16 derniers jours,	ration 5	"	80
205 jours			1333

Ces 1333 kilogrammes de tubercules cuits répondent à 1433 kilogrammes de pommes de terre crues contenant $2^{k},87$ de matières analogues à la graisse. Pendant les cinq premiers mois, le porc a mangé sa ration avec avidité; mais dans les deux mois suivants, l'appétit a diminué et en même temps le poids de l'animal est resté à peu près stationnaire. Les pesées faites à différentes dates montrent comment s'est effectuée l'accroissement du porc pendant ce régime.

	POIDS du porc.	AUGMENTATION pendant l'intervalle.	AUGMENTATION diurne.
	k	k	k
Poids initial	59,50	"	"
Le 11e jour de la mise en expér.	61,00	1,50	0,136
Le 22e jour.....	63,00	2,00	0,182
Le 59e jour.....	71,00	8,00	0,216
Le 115e jour.....	75,00	4,00	0,072
Le 130e jour.....	77,00	2,00	0,133
Le 149e jour.....	81,00	4,00	0,210
Le 168e jour.....	84,00	3,00	0,158
Le 190e jour.....	85,00	1,00	0,045
Le 205e jour.....	84,00	— 1,00	— 0,067

On voit qu'à partir du cent soixante-huitième jour, l'animal ne faisait plus aucun progrès en croissance; son poids commençait même à baisser, circonstance qui m'a déterminé à mettre fin à l'expérience, malgré tout le désir que j'avais de la prolonger.

Le porc n° 3, sous l'influence de cette nourriture, a émis par jour, en moyenne, 618 grammes d'excréments solides, humides, assez consistants; l'urine n'a pas été recueillie. Trois essais de dessiccation faits à diverses époques ont donné 28, 26, 27 pour 100 de matière sèche; soit en moyenne 27. Cette matière sèche a cédé à l'éther 3 pour 100 de substance grasse ayant la consistance et les propriétés du suif.

Dans les deux cent cinq jours d'observations, le porc a rendu 139 kilogrammes d'excréments solides, humides, devant renfermer, d'après les essais précédents, $37^{k},53$ de matière sèche, dans laquelle il y avait $1^{k},13$ de graisse.

Résultats de l'abattage du porc n° 3, pesant 84 kilogrammes :

	k	
Lard sans la peau	10,00	$17^{k},74$
Saindoux	3,50	
Autre graisse adhérente à l'intérieur	2,99	
Graisse retirée des os par l'ébullition	1,25	
Os dégraissés, bouillis et essuyés	5,50	
Peau avec soies	7,56	
Sang recueilli	2,60	
Viande débarrassée de graisse (viande rouge)	36,50	
Foie, langue, larynx, poumon, filet, bile, cœur..		14,10
Cervelle		
Rognons		
Estomac et intestins vidés		
Rate		
Vessie vidée		
Aliments ingérés, excréments, urines, perte		
	84,00	

Résumé de l'expérience faite sur le porc n° 3 :

Le porc n° 1 pesait 60^{k},55, et contenait en graisse..	15,48
Le porc n° 3 a pesé 84^{k},00, et a donné en graisse..	17,74
Gain probable en graisse.....	2,26
Représentant en graisse fondue.....	1,90
Graisse rendue avec les excréments.....	1,12
Gain total en graisse fait par le n° 3	3,02
Dans les 1433 kilogrammes de pommes de terre consommées, il entrait en graisse.....	2,87
Différence.....	0,15

Ces deux observations tendent à établir que l'engraissement du porc ne saurait être réalisé par l'usage des pommes de terre seulement, et il est assez curieux de voir que, dans les deux cas, la graisse acquise par l'animal est presque exactement représentée par la matière grasse qui faisait partie de la nourriture. Au reste, le peu d'efficacité de la pomme de terre dans l'engraissement du porc a déjà été constaté par plusieurs observateurs, au nombre desquels se place un des plus habiles agronomes de l'Allemagne. En effet, M. Schwertz reconnaît qu'avec des pommes de terre seules on peut bien produire de la chair, c'est ce que j'ai constaté dans l'alimentation du porc n° 3 où la chair acquise s'est élevée à 12 $\frac{1}{2}$ kilogrammes ; mais il admet aussi qu'avec un semblable régime on ne détermine pas l'engraissement. Voici, au reste, comment M. Schwertz a formulé son opinion :

« Avec les pommes de terre seules on ne peut que mettre » les porcs bien en chair, mais non en pleine graisse, ainsi » que je m'en suis assuré par des expériences comparatives » longtemps suivies. C'est aussi ce qu'a reconnu un obser- » vateur anglais, M. Roberts. Dans l'engraissement des » porcs, dit-il, je suis arrivé à des mécomptes dans l'em- » ploi de la pomme de terre cuite ; dans le commencement, » les porcs se chargent sensiblement de chair, mais leur » développement s'arrête bientôt, quoiqu'ils continuent de » *manger* avec le même appétit. »

Les observations pratiques, comme les deux observations que j'ai rapportées, semblent donc prouver que la pomme de terre ne développe pas sensiblement de graisse chez les porcs qui la consomment exclusivement. Cependant, comme il est constant que ce tubercule entre assez généralement pour une très-forte proportion dans le régime de la porcherie, et que, dans le cas particulier, les trois porcs qui sont l'objet de ces recherches avaient reçu depuis leur sevrage une nourriture mixte dont la base était réellement la pomme de terre, il convient d'examiner si l'alimentation à laquelle ils ont été soumis avant le commencement des expériences était de nature à porter dans leur organisme la graisse qui s'y trouvait accumulée; car, par l'abattage du n° 1, nous avons reconnu que ces porcs âgés de huit mois contenaient déjà 15 à 16 kilogrammes de graisse dont l'hypothèse qui considère l'engraissement comme un simple fait d'assimilation aurait à justifier l'origine.

Les porcs mis en expérience avaient été élevés avec le régime ordinaire de la porcherie, et je suis en mesure de donner avec exactitude les quantités d'aliments consommés par chaque tête depuis le moment du sevrage jusqu'à l'accomplissement du huitième mois.

Jusqu'à l'âge de cinq à six semaines, époque du sevrage, un goret a bu, indépendamment du lait de la mère, environ 20 litres de lait de vache écrémé ne contenant plus, d'après l'analyse, que 0,015 de beurre. Dans les trois mois (quatre-vingt-onze jours) qui ont suivi le sevrage, chaque jeune porc a reçu :

		En moyenne par jour.	Au commencement.	A la fin
	k	k	k	k
Pommes de terre cuites..	227,50	2,50	1,45	3,35
Farine de seigle.... ...	4,55	0,05	"	"
Lait écrémé (caillé)....	27,30	0,30	"	"
Eau grasse..	364,00	4,08	"	"

Durant les cent onze jours qui ont succédé à cette seconde période de l'alimentation et qui complètent les huit

mois, le lait et la farine ont été supprimés, mais on a augmenté progressivement les pommes de terre et l'eau grasse, de tel mode que, dans le huitième mois, le porc recevait 4 kilogrammes de tubercules et 10 litres d'eau grasse. On peut considérer la ration moyenne de cette troisième période comme formée de

	k		k
Pommes de terre	3,87;	pour 111 jours.. ...	420
Eau grasise.....	7,00;	"	777

Ainsi, dans les huit mois, chacun des porcs qui ont été l'objet des expériences a consommé les aliments qui viennent d'être mentionnés; savoir :

		k
Lait écrémé contenant..... .	0,015 de gras.....	47,30
Farine de seigle.....	0,035	4,55
Pommes de terre.....	0,002	647,25
Eau grasse (1).....	"	1141,00

Si nous connaissions la proportion de graisse renfermée dans l'eau grasse, nous arriverions à évaluer la totalité de celle qui entrait dans les aliments consommés par le porc

(1) Cette quantité d'eau grasse pouvant paraître extraordinaire, il ne sera peut-être pas inutile de rapporter une observation que j'ai faite pour contrôler les chiffres précédents.

Quantités d'eau grasse bue en deux jours par des porcs au régime des pommes de terre.

PORCS.	AGES.	POMMES de terre consommées.	EAU grasse bue.	POMMES de terre par tête et par jour.	EAU GRASSE par tête et par jour.	REMARQUES.
		kil.	lit.	kil.	lit.	
Deux truies.	11 mois.	17	60	4,23	15,00	Trois repas par jour en été.
Quatre porcs.	10 mois.	30	90	3,75	11,25	Idem.
Cinq porcs..	7 mois.	30	90	3,00	9,00	Idem.
Quatre porcs.	4 mois.	20	50	2,50	6,25	Idem.

On reconnaît que la forte quantité d'eau grasse donnée dans cette circonstance *a diminué sensiblement* la consommation des pommes de terre.

parvenu à l'âge de huit mois. Cette donnée étant indispensable, j'ai dû faire un examen de l'eau grasse.

Examen de l'eau grasse.

Je désigne sous le nom d'*eau grasse* les résidus de la cuisine et de la laiterie qui passent à la porcherie; ces résidus comprennent le petit-lait, le lait de beurre, les eaux de vaisselle et les restes de table provenant d'un personnel d'environ trente bouches qui sont nourries dans l'établissement. On ne fait pas entrer la totalité des eaux de vaisselle dans la nourriture des porcs, mais seulement la partie supérieure et la partie inférieure où se rassemblent, par ordre de densité, la graisse et les débris d'aliments.

Tous ces résidus sont réunis dans une cuve où le porcher puise à mesure des besoins, en ayant soin d'agiter préalablement le liquide, afin d'avoir un peu de tout. C'est en usant de la même précaution que j'ai pris, à des époques assez éloignées l'une de l'autre, les échantillons qui ont servi à mes essais.

(*a*) Un litre d'eau grasse évaporé a laissé un résidu brun pesant $47^{gr},3$; ce résidu avait un aspect cristallin dû sans aucun doute à la présence du sucre de lait. $3^{gr},88$ de cette matière ont été épuisés par l'éther; on a obtenu ainsi $0^{gr},70$ d'une graisse légèrement colorée, ayant une très-forte odeur de jus de viande et une saveur salée; aussi cette substance attirait-elle l'humidité. On a traité par l'eau, et, en définitive, le poids de la matière grasse s'est réduit à $0^{gr},362$. Les $47^{gr},3$ de résidu, ou 1 kilogramme de l'eau grasse essayée, renfermaient, par conséquent, $4^{gr},41$ de graisse.

(*b*) Un mois après cette première détermination, on en a fait une autre qui a donné $3^{gr},60$ de graisse par litre d'eau grasse.

(*c*) Une autre détermination, faite à une époque encore plus éloignée, a indiqué dans un litre de cette eau 4 grammes de graisse.

J'admettrai donc, comme moyenne, 0,004 de graisse dans l'eau grasse qui entre dans l'alimentation du porc.

Détermination du caséum et des sels dans l'eau grasse.

Le petit-lait et le lait de beurre formant la majeure partie de l'eau grasse, cette eau renferme par conséquent, avec le sucre de lait, une quantité très-notable de caséum. Pour en déterminer la proportion, j'ai dosé l'azote. Le résidé obtenu par l'évaporation de l'eau grasse a donné :

Dans une première expérience, azote.....	0,028 (*)
Dans une autre circonstance.....	0,032 (**)
Moyenne....	0,030

4^{gr},064 de résidu ont laissé 0^{gr},489 de cendres formées, en grande partie, de sel marin.

On a ainsi, dans 100 de résidu :

	gr
Caséum.....	18,7
Beurre et graisse.....	8,5
Sels.....	13,3
Sucre de lait, etc.....	59,5
	100,0

et dans 1 litre d'eau grasse contenant 47^{gr},3 de résidu :

	gr
Caséum.....	8,9
Beurre et graisse.....	4,0
Sels.....	6,3
Sucre de lait, etc.....	28,1
	47,3

Je puis donc établir maintenant, avec un degré d'exactitude bien suffisant pour les recherches de cette nature, qu'un porc de huit mois a reçu depuis sa naissance les quantités de graisse que voici :

(*) 0^{gr},235 de résidu ont donné 5^{cc},5 d'azote; température, 7°,5; baromètre, 741^{mm},06.

(**) 0^{gr},530 d'un autre résidu ont donné 14 centimètres cubes d'azote; température, 9 degrés; baromètre, 747^{mm},20.

	k
Avec les 47k,0 de lait écrémé.....	0,71
Avec les 4, 5 de farine de seigle..	0,16
Avec les 647, 0 de pommes de terre.	1,29
Avec les 1141, 0 d'eau grasse.....	4,56
Graisse reçue en huit mois avec les aliments ...	6,72

On voit que cette quantité de graisse est bien loin de répondre à celle que nous avons trouvée dans les porcs âgés de huit mois, et qu'on ne pense pas que le goret amène en naissant une proportion de graisse assez forte pour combler ce déficit : d'abord, le poids moyen des gorets à leur naissance dépasse rarement 1 kilogramme ; de plus, ils sont généralement d'une maigreur remarquable : ainsi j'ai trouvé, dans un goret nouveau-né qui pesait 650 grammes :

	gr
Peau sans lard.....	119,0
Os bouillis et essuyés (1).....	110,2
Chair sans graisse apparente.....	275,2
Graisse des os.....	"
Sang.....	15,0
Les deux reins.....	5,5
Vésicule du fiel.....	0,2
Foie.....	12,8
Langue et larynx.....	12,8
Cœur.....	6,2
Poumons.....	9,5
Rate.....	1,0
Estomac vide.....	5,4
Intestins, vessie vide.....	36,5
Cervelle.....	29,0
Matière contenue dans les intestins, perte.	11,7
	650,0

La graisse contenue dans le goret au moment de la naissance étant tout à fait négligeable, on trouve, en résumé, que la graisse du porc de huit mois étant représentée par 15k,48, la graisse prise avec les aliments par 6k,72, il y a 8k,76 (2) de graisse qui ont évidemment une toute autre

(1) Ces os, desséchés dans une étuve chauffée à 40 degrés, ont pesé 488r,25.

(2) A ce nombre il faudrait encore ajouter la graisse qui a été éliminée

origine que celle que l'on pourrait attribuer aux matières grasses comprises dans la nourriture ; mais il me paraît aussi de la dernière évidence, si l'on accorde quelque confiance aux deux expériences que j'ai rapportées, que la pomme de terre donnée seule, c'est-à-dire sans lait écrémé, sans eau grasse, n'a pas la propriété de développer de la graisse chez les porcs qui la consomment, et l'on serait ainsi conduit à refuser à l'amidon la faculté de se transformer en corps gras sous l'influence de l'action vitale.

Toutefois, avant d'adopter une semblable conclusion, il convient d'examiner en quoi la ration alimentaire, reçue dans les premiers huit mois, diffère du régime exclusif des pommes de terre auquel les porcs ont été soumis. Il faut particulièrement rechercher si les tubercules, donnés seuls, constituent bien réellement une nourriture convenable ; car il ne suffit pas toujours qu'un animal mange à discrétion une substance alimentaire, pour qu'il soit surabondamment nourri ; il faut encore que la quantité de nourriture ingérée dans un temps donné renferme la proportion convenable des principes nécessaires au développement de l'organisme, à l'engraissement ou à la lactation. C'est ainsi qu'un aliment qui, par sa composition, serait propre à satisfaire toutes les exigences de la nutrition, pourrait bien quelquefois, en raison du trop grand volume de son équivalent nutritif, ne pas produire, à beaucoup près, les effets qu'on était en droit d'en attendre, dans le cas, par exemple, où il serait pris par des animaux ayant un estomac d'une capacité très-limitée. Cet aliment volumineux, bien que donné à discrétion, se bornerait, malgré ses propriétés nourrissantes, à entretenir la vie, peut-être à produire de la chair, sans pouvoir concourir à l'engraissement qui exige toujours une alimentation surabondante. On sait, par les observa-

par les excréments ; mais, d'un autre côté, il faudrait par des raisons que j'ai énoncées plus haut, réduire les $13^k,48$ à 13 kilogrammes. Je néglige ici ces corrections qui ne sont d'aucune importance dans la discussion actuelle.

tions de M. Letellier, que la graisse elle-même ne concourt pas à l'augmentation du tissu adipeux quand on l'administre isolément, et qu'un corps gras ne devient réellement alimentaire qu'autant qu'il est associé à une certaine quantité de matière nutritive azotée.

Si l'amidon et le sucre se métamorphosent en graisse après leur ingestion, cette graisse, pour se fixer dans l'organisme, pour produire l'engraissement, exigera également la présence, j'ai presque dit le contact d'un corps à composition quaternaire, comme l'albumine, la caséine, la légumine. Si donc la proportion de principe azoté contenue dans la pomme de terre était insuffisante pour permettre la fixation de la matière grasse, l'engraissement ne se réaliserait pas, sans que pour cela on fût en droit de conclure que l'amidon est impropre à faire de la graisse. Enfin, ce n'est qu'après avoir scrupuleusement comparé le régime alimentaire, qui a fait naître de la graisse et de la chair chez le porc, au régime qui n'a produit que de la chair, qu'on pourra se former une opinion rationnelle sur l'intervention de la fécule amylacée dans les phénomènes de l'engraissement ou de la lactation.

Régime aux pommes de terre.

J'ai déterminé, à plusieurs reprises, le ligneux renfermé dans la pomme de terre, et toutes les recherches que j'ai faites à ce sujet m'ont prouvé que ce tubercule ne renferme pas tout à fait 0,005 de ligneux et de cellulose. Je me bornerai à rapporter une seule détermination. Une pomme de terre jaune, pesant 158^{gr},85 et coupée en tranches minces, a été mise à bouillir pendant trois heures dans de l'eau fortement acidulée par de l'acide chlorhydrique. Les tranches ne se sont pas désagrégées; la liqueur, qui a toujours conservé une grande fluidité, a pris une teinte brune assez foncée. La matière insoluble a été lavée de manière à enlever le plus grand excès d'acide, recueillie sur un filtre, puis

mise en digestion dans de l'ammoniaque; l'alcali a pris aussitôt une couleur brune presque noire, en se chargeant d'un principe analogue à l'acide ulmique, que M. Malaguti a vu se former en faisant réagir un acide minéral quelconque sur du sucre en dissolution (1). Le magma a été d'abord lavé par décantation jusqu'à ce que les eaux de lavage ne fussent plus colorées qu'en brun clair; ensuite on l'a mis sur un filtre où le lavage a été achevé à l'eau bouillante. La matière lavée était à peu près incolore; elle avait l'aspect d'une gelée dans laquelle on distinguait l'épiderme du tubercule. Desséchée à l'étuve, puis au bain d'huile, cette matière, que je considère en grande partie comme de la cellulose, a pesé $0^{gr},730$. Bien que l'ammoniaque ait dû enlever la majeure partie des substances grasses, l'éther a cependant encore dissous $0^{gr},035$ d'une graisse jaune. La matière incinérée a laissé $0^{gr},045$ de cendres blanches, formées très-probablement de silice et de phosphate de chaux. En définitive, le ligneux et la cellulose, en un mot, la matière qui échappe à la digestion, a pesé $0^{gr},650$; la pomme de terre en contenait par conséquent 0,41 pour 100.

Plusieurs analyses me font admettre dans 100 de ce tubercule	0,35 d'azote,
représentant.....	2,30 d'albumine.
J'ai trouvé qu'ils renferment	24,10 de matières sèches.
Et par différence.....	75,90 d'eau.
Nous avons dosé	0,20 de graisse.
Enfin, par l'incinération, on a retiré ...	1,00 de substances salines.

On peut donc considérer la pomme de terre consommée par les porcs comme composée de :

---

(1) La liqueur ammoniacale laisse précipiter, par l'addition d'un acide, la matière en flocons bruns; il est possible cependant que cette matière soit azotée.

		Dans la matière sèche.
	gr	gr
Eau	75,9	n
Albumine	2,3	9,6
Matières grasses	0,2	0,8
Ligneux et cellulose	0,4	1,7
Substances salines	1,0	1,4
Amidon et corps analogues	20,2	83,8
	100,0	100,0

L'analyse a donné, pour la composition élémentaire:

	Desséché à 110.	A l'état normal.
	gr	gr
Carbone	44,0	10,60
Hydrogène	5,8	1,40
Oxygène	44,7	10,74
Azote	1,5	0,36
Matières salines	4,0	1,00
Eau	n	75,90
	100,0	100,00

La totalité des principes élémentaires mentionnés ci-dessus n'est pas destinée à concourir à la nutrition; ceux qui entrent dans la constitution du ligneux doivent être considérés comme inertes (1).

Le porc n° 3 a consommé, dans les deux cent cinq jours de régime, 1 433 kilogrammes de pommes de terre; la ration diurne a donc été de 7 kilogrammes, à très-peu près, chaque jour; par conséquent, ce porc recevait dans sa nourriture :

Albumine	161 grammes.
Matières grasses	14
Amidon et corps analogues	1414
Matières salines	70
	1659

ou, en ne considérant que la substance élémentaire des principes utiles à l'alimentation :

(1) Je m'occupe en ce moment à doser la proportion de matières non susceptibles d'être digérées qui entrent dans les principaux aliments. Je serai bientôt à même de publier les résultats de mes recherches.

	gr
Carbone	730,1
Hydrogène	96,1
Oxygène	740,1
Azote	25,3
Sels	67,5
	1659,1

J'ai établi, dans une autre circonstance, que la ration alimentaire d'un animal adulte, pour être complète, doit apporter une quantité de principes azotés suffisante pour réparer les pertes des principes également azotés qui sont éliminés par l'organisme. Pour un animal jeune, il faut, en outre, que ces principes azotés soient assez abondants pour fournir à l'accroissement de poids; enfin, il est nécessaire que le carbone des matières digestives contenues dans la nourriture soit en telle proportion, qu'il puisse non-seulement concourir à la production des principes qui sont éliminés ou fixés, mais encore entretenir, conjointement avec l'hydrogène, la combustion respiratoire, source essentielle de la chaleur animale.

Il convient donc, pour apprécier avec justesse la valeur nutritive d'une ration diurne, de savoir d'abord quelle est la quantité de carbone que brûle en vingt-quatre heures l'animal qui la consomme. Cette donnée étant indispensable, je me suis décidé à rechercher, par expérience, ce qu'un porc âgé de huit à neuf mois, et nourri aux pommes de terre, produit d'acide carbonique en un jour, afin de comparer le carbone brûlé ou rendu dans les déjections au carbone ingéré avec l'aliment.

Examen comparatif des aliments consommés et des déjections rendues par un porc nourri avec des pommes de terre.

Le porc mis en observation était âgé de huit mois et demi, et pesait 60 kilogrammes. Depuis plusieurs jours on le nourrissait avec une ration exactement semblable à celle qu'il a

reçue durant l'expérience, et qui consistait, pour chaque jour, en 6^{k},50 de pommes de terre cuites, délayées dans de l'eau additionnée de 25 grammes de sel marin. Le dosage des aliments et des déjections a duré trois fois vingt-quatre heures.

	ALIMENTS.		DÉJECTIONS.	
	Pommes de terre.	Sel.	Excréments.	Urine.
	k	k	k	k
Premier jour.....	6,50	0,025	1,25	3,10
Deuxième jour.....	6,50	0,025	1,09	2,41
Troisième jour.....	6,50	0,025	1,55	3,65
En trois jours.....	19,50	0,075	3,89	9,16
Par jour.....	6,50	0,025	1,30	3,05

6^{k},50 de pommes de terre cuites représentent 7 kilogrammes de pommes de terre crues.

Excréments. — Ces déjections, d'un vert foncé, étaient assez molles à cause de l'urine qui s'y trouvait mélangée. 250 grammes d'excréments humides se sont réduits, par une dessiccation prolongée au bain-marie, à 40 grammes. Soit 16 pour 100 de matière sèche; c'est cette matière qui a été analysée, après avoir été réduite en poudre très-fine. On a trouvé, pour sa composition élémentaire :

Carbone.....	27,6 (*)
Hydrogène.....	4,5
Oxygène.....	22,9
Azote.....	4,4
Cendres.....	40,6
	100,0

(1) 0^{gr},964 de matière ont donné 0,975 d'acide carbonique et 0,390 d'eau. 2^{gr},010 de matière ont donné 0,815 de cendres.

0^{gr},780 de matière ont donné 29^{cc},2 d'azote; température, 11°,5; baromètre, 0^{m},7417.

Urine. — L'urine fraîche a été constamment alcaline; non-seulement cette urine ramène au bleu le papier de tournesol rougi, mais l'addition d'un acide y détermine aussitôt une effervescence qui dénote la présence de carbonates alcalins. Dans un travail spécial je me réserve de démontrer qu'elle renferme près de 1 centième de carbonate de potasse; 100 parties d'urine évaporées au bain-marie ont laissé 2,12 d'un extrait bien homogène, d'un jaune pâle, ayant, après le refroidissement, la consistance de la cire. Cet extrait demande à être pesé avec précaution, parce qu'il attire fortement l'humidité de l'air. L'analyse y a indiqué 10,80 d'azote pour 100 (1), et, comme il m'a été impossible, malgré des essais multipliés, d'y découvrir la moindre quantité d'acide urique ou d'acide hippurique, j'admets que la totalité de l'azote dosé appartient à l'urée, dont il est d'ailleurs facile de constater la présence. Mon analyse établit ainsi que, dans 1 000 parties de l'urine examinée, il y a 4,90 d'urée contenant 0,98 de carbone. Les autres principes organiques sont en proportion tellement minime, qu'on peut en négliger le carbone; mais cette négligence n'est plus permise à l'égard de l'acide carbonique uni aux alcalis. L'acide carbonique des carbonates de l'urine dérive essentiellement des sels et acides organiques qui entrent dans la nourriture, comme le malate, le citrate de potasse ou de soude qui se rencontrent dans la pomme de terre, et dont les acides sont brûlés pendant la combustion respiratoire. Le carbone éliminé à l'état de carbonate, par les voies urinaires des herbivores, appartient bien certainement au carbone expulsé de l'organisme. Les substances de l'urine, qu'il faut prendre en considération dans la question que je discute en ce moment, sont, d'après mon analyse, pour 1 000 parties d'urine de porc:

(1) $0^{gr},250$ grammes de matière ont donné 23 centimètres cubes d'azote; température, $7°,7$; baromètre, $0^{m},7378$.

		Carbone.	Hydrogène.	Oxygène.	Azote.
Urée..... 4,90	contenant	0,98	0,32	1,31	2,29
Acide carbonique. 5,64		1,54	"	4,10	"
Alcalis et sels....10,31		"	"	"	"
Matière sèche.... 20,85		2,52	0,32	5,41	2,29

ou, pour 100 de la matière sèche de l'urine :

Carbone.....	12,1
Hydrogène.....	1,5
Oxygène.....	25,9
Azote	11,0
Sels.....	49,5
	100,0

Résumé de l'expérience.

En vingt-quatre heures le porc a consommé :		Matières sèches.	ÉLÉMENTS DE LA MATIÈRE SÈCHE.				
			Carbone	Hydrog.	Oxygène	Azote.	Sels et terres
	k	gr	gr	gr	gr	gr	gr
Pommes de terre...	7,00	1687	742,3	97,8	754,1	25,3	67,5
Sel marin.....	"	25	"	"	"	"	25,0
			742,3	97,8	754,1	25,3	92,5
A rendu en 24 heures :							
Excréments.....	1,30	208	57,4	8,1	48,9	9,2	84,4
Urine.....	3,05	63	7,6	1,0	16,3	6,9	31,2
Principes rendus ...	"	"	65,0	9,1	65,2	16,1	115,6
Principes reçus....	"	"	742,3	97,8	754,1	25,3	92,5
Différences.....	"	"	677,3	88,7	688,9	9,2	23,1

L'accroissement diurne d'un porc âgé de huit mois est assez rapide pour qu'on ne puisse pas considérer les 677gr,3 de carbone qui ont disparu, comme brûlés pendant la respiration; nul doute qu'une partie de la différence constatée entre les principes entrés et les principes sortis ne soit due à la matière assimilée par l'animal. La valeur de cette assimilation serait déjà appréciable en vingt-quatre heures; mais, afin d'avoir un chiffre suffisamment exact, j'ai pesé le porc

après l'avoir laissé pendant quinze jours au régime qu'il recevait durant l'observation.

Au commencement de l'expérience, son poids était :

	k
	60,00
Quinze jours après.....	61,80
Gain en quinze jours...	1,80 ; par jour, 120 grammes.

J'ai admis dans mon *Économie rurale* (1) que 100 de porc vivant contiennent environ 4 d'azote. Si cette évaluation ne s'éloigne pas trop de la vérité, les 120 grammes acquis en vingt-quatre heures renfermeraient $4^{gr},8$ du même élément. D'un autre côté, dans les matières animales, le rapport de l'azote au carbone est assez généralement :: 10 : 34; par conséquent, le carbone assimilé dans les 120 grammes de poids vivant serait $16^{gr},3$.

On a alors 661 grammes pour le carbone brûlé en un jour par un porc de huit mois et demi pesant 60 kilogrammes, et $4^{gr},4$ pour l'azote exhalé (2). Indépendamment du car-

(1) Tome II, page 627.

(2) L'analyse organique ne s'applique plus aussi sûrement lorsqu'il s'agit de déterminer l'azote exhalé chez un animal en croissance. Si l'on suppose que tout l'azote a été fixé, les 10 grammes de ce principe qui manquent dans les déjections représenteraient environ 340 grammes de poids vivant, au lieu de 120 trouvés par les pesées. Le carbone brûlé par la respiration du porc serait, pour vingt-quatre heures, 337 grammes, c'est-à-dire un peu plus que ne brûle un homme de même poids (65 kilogrammes), d'après les recherches si intéressantes de M. Scharling. Mais, à égalité de poids, un porc fait plus d'acide carbonique que n'en produit un homme. La différence dans le poids des aliments secs consommés l'indique évidemment. J'ai d'ailleurs réuni sur la respiration des observations nombreuses qui me permettront d'établir la relation curieuse qui existe entre la combustion respiratoire et la rapidité du développement des animaux. A l'époque où la croissance est la plus active, pendant l'allaitement, l'homme dont le poids, au moment de la naissance, est en moyenne de $3^{k},05$, augmente par jour de 25 grammes. Or, d'après mes observations, un goret qui pèse en naissant $1^{k},25$ gagne par jour 230 grammes, à peu près dix fois plus que n'acquiert l'homme dans les mêmes circonstances. Sans attacher une trop grande confiance à l'opinion qui admet un certain rapport entre le volume de l'appareil respiratoire et la quantité d'acide carbonique qui s'en exhale, on

bone destiné à entretenir la respiration, la nourriture doit encore apporter une certaine quantité de carbone et d'azote qui entrent dans la composition de la bile et des autres sécrétions.

Les déjections ont renfermé : carbone, 65 grammes; azote, $16^{gr},1$; si l'on retranche de ces nombres $12^{gr},2$ de carbone qui appartiennent aux 28 grammes de ligneux qui se trouvent dans 7 kilogrammes de pommes de terre (1), il reste pour les éléments des sécrétions bilieuses et urinaires, émises en un jour : carbone, $52^{gr}8$; azote, $16^{gr},1$, en supposant, toutefois, que les excréments solides ne renfermaient pas d'aliments non digérés. Je me suis assuré, au moyen de la dissolution aqueuse d'iode, de l'absence de l'amidon dans les déjections; mais il se pourrait que de la fécule modifiée par le suc gastrique, de manière à ne plus bleuir par le contact de l'iode, existât néanmoins dans les excréments. Quant aux pellicules de la pomme de terre, on les retrouve sans altération dans les matières rendues, ayant exactement l'aspect qu'elles prennent dans le traitement du tubercule par l'acide chlorhydrique. De cette expérience je conclus qu'un porc de 60 kilogrammes, en pleine croissance, exige dans son régime alimentaire, toutes les vingt-quatre heures :

	Carbone.	Azote.
	gr	gr
Pour la respiration.....	661,0	4,4
Pour les sécrétions.....	52,8	16,1

Ce sont là les éléments, bases de la graisse et de la chair,

---

peut, je crois, l'adopter lorsqu'il est question d'animaux du même ordre, vivant des mêmes aliments. J'ai trouvé, par l'analyse, qu'une vache du poids de 650 kilogrammes brûle par jour environ 2200 grammes de carbone; or, le cœur, le poumon et le foie d'une vache de ce poids ont pesé $8^{k},6$. Les mêmes organes, pris sur un porc de 110 kilogrammes, pesaient $2^{k},76$; proportionnellement, le porc de 110 kilogrammes aurait dû brûler 703 grammes de carbone en vingt-quatre heures; l'analyse a indiqué, pour un porc de 60 kilogrammes, 661 grammes.

(1) Suivant M. Payen, la cellulose est formée : carb., 44; hydr., 6; oxyg., 50.

qui ne sauraient cependant s'assimiler, se fixer dans l'organisme, parce qu'étant nécessaires à l'exercice de certaines fonctions vitales, ces éléments sont brûlés ou expulsés (1). Ces données sont entièrement applicables à la discussion de l'alimentation du porc n° 3, qui, en consommant par jour 7 kilogrammes de pommes de terre, a éprouvé, à peu près le même accroissement; ainsi, au fait de la non-production de la graisse sous l'influence de ce régime, on

---

(1) Je terminerai la relation de cette expérience en appelant l'attention sur l'excès que les matières salines et terreuses des déjections présentent quand on les compare aux mêmes matières qui font partie des aliments. Dans le cas particulier, cet excès s'élève à $23^{gr},1$.

On a vu que les excréments secs ont donné 40, 6 pour 100 de cendres; or, je me suis assuré que ces excréments renferment des substances étrangères à la constitution des aliments dont ils proviennent; ainsi, en les délayant dans l'eau, on aperçoit des grains de sable, j'ai même pu recueillir des grains de *pyrite de fer;* ces corps étrangers sont évidemment ingérés avec les pommes de terre, et l'excès de cendres que laissent les excréments s'explique alors tout simplement. En effet, les cendres signalées dans l'analyse des fourrages ont été déterminées en brûlant des matières débarrassées, autant que possible, de la terre adhérente. Les aliments que l'on donne aux animaux sur lesquels on expérimente sont loin d'avoir ce degré de propreté; un ou deux centièmes de matière étrangère troublent déjà l'égalité qui doit exister, à très-peu de choses près, entre les substances salines ingérées et les substances salines expulsées. Quand l'aliment, bien nettoyé, ne contient qu'une proportion très-minime de substances salines, $0^{gr},01$ par exemple, il suffit que cet aliment renferme un centième de son poids de matière minérale accidentelle pour que les cendres des excréments soient doubles de ce que l'analyse de l'aliment a indiqué. J'ai fait plusieurs analyses des cendres de la graine de trèfle, et je n'en ai publié aucune, parce que la silice que j'ai dosée, a varié de 1 à 45 pour 100. Ce n'est que trop tard que je me suis aperçu que cette silice n'était autre chose que du sable fin, dont on ne débarrasse la graine qu'en la triant pour ainsi dire grain à grain. Cette remarque permet de concevoir comment des analystes, d'ailleurs très-consciencieux, ont porté à 25 ou 30 pour 100 la silice de la cendre du froment, bien qu'en réalité la cendre du blé bien propre n'en ait guère plus que $0^{gr},1$.

Cet excès de matières salines et terreuses qu'offrent ces déjections m'a beaucoup préoccupé lorsque je commençais à appliquer l'analyse organique aux questions physiologiques; ainsi, à l'époque où je faisais mes expériences sur le cheval et sur la vache, je ne connaissais pas la source de l'irrégularité que je signale, et je me bornai à la faire remarquer sans en donner une explication satisfaisante.

peut répondre que l'alimentation était réellement insuffisante, puisque, après avoir fait la part des éléments indispensables aux fonctions vitales les plus importantes, il ne restait de disponible, pour former de la chair ou de la graisse, que 16 grammes de carbone, et qu'il n'est nullement surprenant que, vu la période de croissance dans laquelle se trouvait l'animal, ce carbone ait concouru à la formation de la chair, cela d'autant mieux que l'augmentation diurne du poids vivant semble indiquer que l'assimilation s'est particulièrement exercée sur l'albumine de la nourriture, et que c'est principalement le carbone de la fécule qui a été consommé par la respiration. Un argument qui semble encore militer en faveur de cette opinion, c'est celui que l'on tire du ralentissement de la croissance du porc à mesure qu'il avançait en âge. Ainsi, vers la fin de l'observation, l'augmentation était d'une grande lenteur. A partir de l'âge d'un an, le poids est resté à peu près stationnaire; c'est qu'alors, dirait-on, l'animal brûlait plus de carbone pour entretenir sa respiration, et que conséquemment l'insuffisance de la ration est devenue plus prononcée. Tout en reconnaissant que le porc, parvenu à l'âge de treize mois et au poids de 81 kilogrammes, doit, en respirant, émettre un peu plus d'acide carbonique qu'il n'en émet alors qu'il est âgé de huit mois et demi et qu'il pèse 60 kilogrammes, il convient aussi de considérer que le ralentissement observé dans la croissance peut, avec plus de raison, être attribué à ce que l'animal approchait du terme de son développement. On sait, effectivement, qu'un porc qui a été bien nourri dans sa jeunesse arrive, à l'âge d'un an, au terme que l'on pourrait appeler *son complet développement;* sa croissance, bien qu'elle soit loin d'être à sa dernière limite, ne s'effectue plus qu'avec lenteur, et pour l'accélérer, pour faire qu'en quelques mois l'animal acquière le poids qu'il n'acquerrait que beaucoup plus tard, en continuant à recevoir la ration ordinaire, il lui faut une nourriture surabondante, substantielle, telle

que celle qu'on lui administre dans le régime de l'engraissement. On pourrait donc dire, en retournant l'argument que j'ai fait valoir, que le porc étant suffisamment bien en chair devrait alors assimiler à l'état de graisse les éléments de la fécule qui passaient à l'état de viande durant la période de son développement rapide; car il ne faut pas oublier que le porc est un animal qui possède, plus que tout autre, la faculté de s'engraisser à tout âge, lorsqu'il reçoit une alimentation convenable; et mieux que tout autre aussi, le porc transforme en tissu adipeux, lorsqu'il approche de son complet développement, la nourriture qui, jusque-là, avait été employée à former le système musculaire.

Régime mixte.

Sous l'influence de l'alimentation qui a précédé le régime exclusif aux pommes de terre, les trois porcs qui font le sujet de ces observations ont augmenté de poids ainsi qu'il suit :

ÉPOQUES DES PESÉES.	POIDS des porcs.	POIDS par tête.	GAIN pendant l'intervalle.	GAIN par jour.	AGE des porcs.	NATURE des aliments.
	k	k				
Naissance.....	3,70	1,23	k 6,80	k 0,15	"	Allaitement, lait écrémé de vache.
45 jours après.....	24,10	8,03			Six semaines.	Pommes de terre, lait caillé, seigle, eau grasse.
			17,57	0,23		
77 jours après....	76,80	25,60			Quatre mois.	
			6,60	0,22		
30 jours après.....	96,60	32,20			Cinq mois.	Pommes de terre, eau grasse.
			27,82	0,28		
110 jours après....	180,06	60,02			Huit mois.	Pommes de terre, eau grasse.

J'ai démontré que, durant cette période de rapide croissance, la graisse fixée excéda de beaucoup celle qui faisait partie des aliments. Un porc, arrivé à l'âge de cinq mois, pesant $32^k,2$, alors qu'il augmentait de 220 grammes toutes

les vingt-quatre heures, recevait $3^k,6$ de pommes de terre cuites équivalentes à $3^k,9$ de pommes de terre crues, et de plus $4^k,1$ d'eau grasse.

C'est ce régime qui a donné naissance à de la chair et à de la graisse, que je dois comparer à la nourriture exclusive, qui paraît n'avoir produit que de la chair.

En réduisant en principes élémentaires les substances renfermées dans l'eau grasse, on a, pour la composition de 100 parties de résidu sec :

		Carbone.	Hydrogène	Oxygène.	Azote.	Sels.
Caséum.....	18,7	10,0	1,3	4,4	3,0	
Graisse.....	8,5	6,7	1,0	0,8	"	"
Sucre de lait..	59,3	23,8	4,0	31,7	"	"
Sels.....	13,3	"	"	"	"	13,3
	100,0	40,5	6,3	36,9	3,0	13,3
$4^k,1$ d'eau grasse contenaient en résidu sec 194 grammes, dans lesquels on a...		gr 78,6	gr 12,2	gr 71,6	gr 5,8	gr 25,8
$3^k,9$ de pommes de terre, ligneux déduit (2).....		406,5	53,5	413,0	14,0	37,0
Principes digestibles de la ration.....		485,1	65,7	484,6	19,8	62,8

(1) J'adopte pour la graisse : C., 79, H., 11,4, O., 9,6.

(2) Ligneux contenu : 16 grammes, ou C., 7,0 H., 1,0 O., 8,0.

Pour être à même d'apprécier le carbone distrait par la respiration, j'ai essayé de déterminer, toujours à l'aide de l'analyse élémentaire, le carbone brûlé par un porc de cinq mois, qui consommait des pommes de terre délayées dans de l'eau grasse. Afin que l'animal pût consommer en totalité sa ration en deux repas, durant lesquels on était forcé d'assister pour constater qu'il n'y avait pas déperdition d'aliment, on fut obligé de réduire un peu, durant le dosage, le volume de la nourriture en ne donnant, pendant les

trois jours, que $2^k,50$ d'eau grasse ; le porc mangeait ainsi avec empressement, sans trop faire attendre l'observateur.

Examen des aliments consommés et des déjections rendues par un porc âgé de cinq mois.

Ce porc pesait alors $32^k,2$. Voici le résultat du dosage :

	ALIMENTS CONSOMMÉS.		DÉJECTIONS.	
	Pommes de terre cuites.	Eau grasse.	Excréments (*).	Urine.
	k	k	k	k
Premier jour.....	3,13	2,5	0,72	2,48
Deuxième jour.....	4,00	2,5	0,54	0,76
Troisième jour.....	3,50	2,5	0,65	1,70
En trois jours.....	10,63	7,5	1,91	4,94
Par jour...	3,55	2,5	0,64	1,65

$3^k,55$ de pommes de terre cuites $= 3^k,82$ de tubercules crus.

(*) Excréments mêlés d'urine.

500 grammes d'excréments se sont réduits, par la dessiccation, à 80 grammes ; soit 16 pour 100 de matière sèche. Comme l'urine avait la densité de l'urine recueillie dans l'expérience analogue, qu'elle a laissé par l'évaporation la même proportion d'extrait, je me suis dispensé d'en faire l'examen.

Les excréments secs ont donné à l'analyse (1) :

	gr
Carbone.....	27,0
Hydrogène.....	3,9
Oxygène.....	19,1
Azote.....	3,7
Cendres.....	46,3
	100,0

(1) $0^{gr},913$ ont donné 0,903 d'acide carbonique et 0,320 d'eau.

$0^{gr},677$ ont donné 21 centimètres cubes d'azote ; température, $11^o,1$; baromètre, $0^m,745$.

Résumé de l'expérience.

En vingt-quatre heures le porc a consommé :		Matières sèches.	ÉLÉMENTS DE LA MATIÈRE SÈCHE.				
			Carbone	Hydrogène.	Oxygène	Azote.	Sels et terre.
	k	gr	gr	gr	gr	gr	gr
Pommes de terre....	3,82	911	400,9	52,8	407,2	13,7	36,4
Eau grasse.....	2,50	118	47,8	7,4	43,5	3,6	15,7
Sel.....	0,10	"	"	"	"	"	10,0
Total.....		"	448,7	60,2	450,7	17,3	62,1
Il a rendu en 24 heures :							
Excréments.....	0,64	102	27,5	4,0	19,5	3,8	47,2
Urine.....	1,65	35	4,2	0,5	9,1	3,9	17,3
Principes rendus.....	"	"	31,7	4,5	28,6	7,7	64,5
Principes reçus.....	"	"	448,7	60,2	450,7	17,3	62,1
Différences.....	"	"	417,0	55,7	422,1	9,6	2,4

A l'âge de cinq mois, l'augmentation diurne du poids vivant étant de 220 grammes, on trouve, en appliquant les données dont nous avons déjà fait usage, que cet accroissement fait supposer qu'en vingt-quatre heures de croissance, il doit y avoir environ 8 grammes d'azote et 27 grammes de carbone, qui se fixent dans l'organisme. Il resterait donc 390 grammes pour le carbone brûlé en un jour par le porc de cinq mois; il y aurait, en outre, 1^{gr},5 d'azote exhalé. Mais il est à remarquer qu'en raison de la graisse qui s'accumule journellement dans l'organisme d'un animal qui est sous l'influence d'une nourriture engraissante, le chiffre du carbone consommé dans la respiration doit être nécessairement un peu trop élevé. Dans les abattages, déjà assez nombreux que j'ai eu occasion de faire, j'ai presque constamment trouvé que les porcs nourris aux pommes de terre délayées dans l'eau grasse, c'est-à-dire avec le régime auquel nous les mettons avant de procéder à leur engraisse-

ment, renferment le quart de leur poids en graisse. Ce rapport est d'ailleurs justifié par les résultats fournis par les porcs nos 1, 2 et 3. Ainsi, dans les 220 grammes de poids vivant acquis dans un jour, il y aurait 55 grammes de graisse (1), ou 44 grammes de carbone qu'on ne devait plus retrouver dans les déjections. L'accroissement en chair se réduirait ainsi à 165 grammes, dans lesquels on peut admettre $6^{gr},6$ d'azote et 22 grammmes de carbone. Le porc de cinq mois, pesant $32^{k},2$, brûlerait donc, en respirant pendant vingt-quatre heures, 351 grammes de carbone, en exhalant 3 grammes d'azote, c'est-à-dire à très-peu près la moitié de ce que brûle un porc de huit à neuf mois, pesant 60 kilogrammes. Ces résultats semblent prouver que le carbone consumé par des porcs qui n'ont pas encore achevé leur croissance est proportionnel au poids. En effet, en rapportant le carbone brûlé à 100 kilogrammes de poids vivant, on a :

Pour le porc de $32^{k},2$, carbone consommé.....	1090 grammes.
Pour le porc de 60 kilogrammes, carbone consommé....	1102

Ceci admis, considérons la somme des principes élémentaires dans chacune des deux rations, débarrassées de la matière inerte qui échappe à la digestion, du ligneux, en prenant pour le no 3 le poids moyen 72 kilogrammes, compris entre le poids initial $59^{k},5$ et le poids final 84 kilogrammes.

---

(1) En négligeant la graisse que le goret apporte en naissant, et en se rappelant que le porc no 1, âgé de huit mois, a donné $15^{k},48$ de graisse, on trouve que chaque jour il y a eu 60 grammes de graisse de fixes ou de créés; le nombre 55 grammes est très-peu différent, et rien ne prouve d'ailleurs que l'accumulation du gras soit régulière.

	Matières sèches.	Carbone	Hydrogène.	Oxygène	Azote.	Sels.
Le porc de 72 kilogr. recevait dans 7 kilogr. de pommes de terre....	1659 gr	730 gr	96,0 gr	740 gr	25,0 gr	68,0 gr
Le porc de 32k,2 recevait dans sa ration.....	1118	485	65,0	484	20,0	64,0
En rapportant à 100 kilogr. de poids vivant, le porc qui n'a produit que de la chair recevait.....	2304	1014	133,0	1028	35,0	94,0
Le porc qui a produit chair et graisse recevait.....	3472	1506	204,0	1505	62,0	195,0

Les deux rations, envisagées au point de vue de leurs principes immédiats, contenaient :

	Albumine caséum.	Amidon, sucre de lait.	Matières grasses.	Sels.	Sommes des principes digestibles.
La ration du porc de 32k,2..... ..	127 gr	903 gr	24 gr	64 gr	1118 gr
La ration du porc de 72 kilogrammes	162	1415	14	68	1659
Pour 100 kil. de poids vivant, la ration faisant chair et graisse devient.	394	2804	75	199	3472
La ration faisant de la chair sans graisse.....	225	1966	19	94	2304
Différence en plus dans la ration engraissante.....	169	838	56	105	1168

Dans la ration qui produit à la fois de la graisse et de la chair, il y a quatre fois plus de matières grasses qu'il ne s'en trouve dans la ration qui ne fait que de la chair; nul doute que cette graisse n'aide activement au développement du tissu adipeux. Toutes proportions gardées, un porc de 100 kilogrammes qui consommerait des pommes de terre délayées dans de l'eau grasse assimilerait, par jour, 170

grammes de graisse. Or, on voit que, dans la ration, il en existe déjà 75 grammes. Les 95 grammes de graisse excédante dériveraient évidemment du principe ternaire, amidon ou sucre de lait, ou bien des matières azotées. Les expériences que j'ai rapportées et la discussion dans laquelle je suis entré, laissent sur ce point la question indécise ; mais je ne puis m'empêcher de faire remarquer que la ration engraissante renferme la plus forte proportion de caséum ou d'albumine.

§ III. — *Engraissement des porcs.*

En discutant, dans mon *Économie rurale*, deux engraissements réalisés à Bechelbronn en 1841 et 1842, j'ai dit que les résultats obtenus étaient en contradiction manifeste avec l'hypothèse de l'assimilation directe de la graisse des aliments. Mais il y avait alors, dans la composition de la nourriture, une indéterminée qui ne permettait pas de tirer une conclusion définitive. En effet, les eaux grasses, qui entrent pour une si forte proportion dans l'alimentation, n'avaient point encore été examinées.

Depuis l'examen attentif que j'ai fait de ces eaux, j'ai été à même de comparer avec exactitude la graisse comprise dans la ration, à la graisse produite durant un engraissement que j'ai exécuté en 1844.

Le lot sur lequel j'ai opéré se composait de neuf pièces âgées de huit mois à un an, et dont le poids variait de 60 à 76 kilogrammes. Ces porcs avaient été mis en chair au moyen de la pomme de terre délayée dans l'eau grasse. L'engraissement a commencé à peu près à la même époque où le n° 1 a été abattu. Ce porc, qui se trouvait dans la condition voulue pour être engraissé, pesait, comme nous l'avons vu, $60^k,55$; il a rendu $15^k,48$ *de gras :* soit 25,6 pour 100. Le porc n° 2 pesait, après la mise au régime des pommes de terre à discrétion, $67^k,27$; on en a retiré $16^k,2$ de gras : soit 24,4 pour 100. Enfin, un autre porc pesant 91 kilogrammes a donné 24,5 de gras : soit

26,9 pour 100. Il est question ici de porcs dont le lard net avait été pesé après avoir été détaché de la peau. Ainsi, je crois qu'on peut admettre que les porcs, toujours bien en chair, que nous engraissons, contiennent de 25 à 26 pour 100 de gras. Voici le poids des porcs avant et après l'engraissement :

Numéros d'ordre.....	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.	11.	12.	Sommes
	k	k	k	k	k	k	k	k	k	k
Poids avant l'engraissement.	76	75	60	63	65	64	57	62	65	587
Poids après l'engraissement.	115	119	112	120	104	105	120	94	111	1000
Gain pendant l'engraissem.	39	44	52	57	39	41	63	32	46	413

L'engraissement a duré quatre-vingt-dix-huit jours, pendant lesquels il a été consommé :

		Matières grasses dans 1 gr. d'aliment.	Matières grasses dans les aliments.
	k		k
Pommes de terre.....	4300	0,002	8,60
Seigle moulu.....	394	0,020	7,88
Farine de seigle blutée.....	284	0,035	9,94
Pois crus	296	0,020	5,92
Eau grasse.....	8820	0,004	35,28
Matières grasses dans les aliments.....			67,62

Pour juger de la graisse et de la chair contenues dans les porcs engraissés, on a pesé les diverses parties du n° 12 :

	k	
Lard sans la peau	20,50	
Saindoux	4,63	30k,31
Graisse adhérente à l'intérieur	3,61	
Graisse retirée des os après l'ébullition	1,57	
Os dégraissés, bouillis et essuyés	6,91	
Peau avec soies	10,38	
Sang recueilli	3,24	
Viande débarrassée de graisse (viande rouge)	46,02	
Larynx	1,50	
Cœur	0,50	
Cervelle	0,15	
Poumons	0,75	
Foie	1,50	
Rate	0,25	
Estomac et intestins vides	4,68	
Ris	0,19	
Reins	0,38	
Vésicule du fiel	0,03	
Vessie vide	0,09	
Urine et déjections	2,62	
Perte	1,50	
	111,00	

Le gras des porcs engraissés s'élève, comme on le voit, à	27,3	pour 100.
Les 1,000 kilogr. de porcs engraissés contenaient en gras	273k,0	
Les 587 kilogr. de porcs avant l'engraissement renfermaient en gras (1)	150,1	
Graisse développée pendant l'engraissement	122,9	
Ces 122k,9 se réduiraient par la fonte à	103,2	
Les aliments contenaient en graisse	67,6	
Graisse excédant la graisse des aliments	35,6	

A cette quantité il faut joindre la graisse qui faisait partie des déjections; je n'ai pu la doser avec précision, mais j'ai reconnu qu'un porc à l'engrais rend, par jour, environ 306 grammes d'excréments solides secs qui cèdent à l'éther 0,032 de matières grasses; en quatre-vingt-dix-huit jours, les neuf porcs ont dû en rendre 270 kilogrammes, dans lesquels il y avait 8 à 9 kilogrammes de ces matières, de sorte que la graisse formée dans l'engraissement, c'est-à-dire la

(1) Prenant pour le porc avant l'engraissement la graisse égale à 25k,57, telle qu'elle a été donnée par le n° 1.

graisse qui excède celle des aliments consommés, peut être portée à 44 kilogrammes. On voit, comme je l'ai dit dans mon *Économie rurale,* que les résultats de l'engraissement des porcs sont défavorables à l'opinion de l'assimilation directe de la graisse dans les animaux (1).

C'est une chose fort remarquable que le peu de différence qui existe dans le gras proportionnel d'un porc encore jeune avant et après l'engraissement. Généralement on est disposé à considérer l'augmentation de poids réalisé comme uniquement due à de la graisse. Rien n'est moins vrai cependant; car, à ce compte, un jeune porc de 60 kilogrammes, qui double son poids, prendrait 60 kilogrammes de graisse; et une fois engraissé, il contiendrait 50 pour 100 de *gras,* ce qui n'est certainement pas le cas; il est déjà rare de pousser un porc jusqu'à lui donner 35 pour 100 de graisse. Dans l'engraissement des porcs qui n'ont pas encore atteint leur développement, il se produit au moins autant de chair que de graisse. C'est une croissance extraordinaire qu'on imprime à un animal glouton au moyen d'une alimentation abondante. Cette surabondance de nourriture permet au porc de se développer dans un temps beaucoup moindre que celui qui est nécessaire dans le cas où on lui donne une nourriture moins succulente; quant à la production de la chair, elle n'est pas douteuse, il suffit, pour s'en convaincre, de comparer la composition du porc avant et après l'engraissement, en transformant en centièmes les résultats obtenus avec les n°s 1 et 12.

(1) *Économie rurale;* tome II, page 615.

	Avant l'engraissement.	Après l'engraissement.
Peau avec soies	8,27	9,35
Os dégraissés	6,91	6,23
Graisses diverses	25,57	27,30
Viande rouge	39,69	41,46
Sang recueilli	3,58	3,82
Estomac et intestins vidés	3,57	4,22
Organes, etc	12,41	7,62
	100,00	100,00

Si nous recherchons maintenant, à l'aide de ces nombres, la chair qui a été produite dans l'engraissement, nous trouvons :

	Peau.	Os.	Graisse.	Chair.	Sang.	Estomac et intestins.
	k	k	k	k	k	k
Dans 587 kilogr. de porcs à engraisser.	49	40	150	233	21	21
Dans 1 000 kilogr. de porcs engraissés.	94	62	273	415	38	42
Gains pendant l'engraisssement	45	22	123	182	17	21

Le poids moyen du porc étant avant l'engraissement	$65^{k},2$
Le poids moyen du porc étant après l'engraissement	$111^{k},1$
L'accroissement de poids en 98 jours a été	$45^{k},9$
Par jour	$0^{k},468$

c'est-à-dire plus du double de l'augmentation observée lors de la première croissance du porc soumis au régime normal. Ainsi, chaque jour, par l'effet du régime surabondant, le porc a fixé, dans son organisme, 139 grammes de graisse. Il devient dès lors très-intéressant de comparer la ration surabondante qui produit un développement aussi considérable de chair et de graisse à la ration normale.

La ration d'engraissement déduite de la totalité des ali-

ments consommés, et qui se rapporte, par conséquent, au porc moyen du poids de 88 kilogrammes, a été par jour :

	k
Pomme de terre	4,87
Seigle moulu	0,45
Farine de seigle	0,32
Pois	0,34
Eau grasse (résidu)	0,47

Pour déterminer, dans cette ration, la quantité des principes réellement nutritifs qu'elle renferme, il importait de connaître exactement la dose du ligneux contenu dans le seigle et dans les pois. Or, je ne crains pas de le dire, ce qu'on a appelé ligneux, fibre ligneuse, fibre végétale dans les grains et les fruits, a été dosé de la manière la plus imparfaite, et il a fallu les travaux de M. Payen pour nous fixer sur la véritable nature de ces matières, qui, le plus souvent, ont été pesées, non-seulement impures, puisqu'elles renfermaient encore de la graisse ou des principes albuminoïdes, mais encore à un état de dessiccation plus ou moins avancé. J'ai suivi, pour l'analyse des échantillons du seigle et des pois qui avaient été mangés par nos porcs, la méthode que j'ai employée à l'égard de la pomme de terre. Toutes les dessiccations ont eu lieu entre 110 et 120 degrés. La proportion des principes azotés a été fixée par un dosage de l'azote; c'est après tout, je crois, le moyen le plus sûr, en même temps qu'il est le moins embarrassant. Le ligneux et la cellulose, les principes non sensiblement digestibles, ont été dosés, comme je l'ai dit précédemment, par des traitements successifs, à l'aide de l'eau acidulée, l'éther et l'ammoniaque; le produit obtenu ne renferme plus d'azote, il est généralement blanc; on l'a pesé après une longue dessiccation, puis on l'a incinéré, afin de pouvoir en retrancher le poids des matières terreuses qui s'y rencontraient. Je n'ai pas besoin de signaler les inconvénients que peut présenter la méthode que j'ai suivie, les chimistes versés dans l'analyse les apercevront facilement, mais ils conviendront aussi que ce procédé était le plus

avantageux dans le but spécial que j'avais en vue, celui de fixer le plus exactement possible : 1° les principes azotés des aliments, comme l'albumine, la légumine ou la gladiadine ; 2° les principes ternaires, comme l'amidon, le sucre, la gomme et les corps analogues ; 3° les matières grasses ; 4° les éléments qui restent passifs dans l'alimentation, comme le ligneux, l'eau ; 5° les substances salines. Mes recherches donnent au seigle et aux pois les compositions suivantes :

					Farine de seigle.
Albumine ; gladiadine.....	Seigle.	12,5	Pois. 25,0	(légumine)	15,6
Amidon et analogues.....		65,1	56,9		67,9
Matières grasses.....		2,0	2,2		3,5
Ligneux.....		3,3	4,4		"
Substances minérales.....		2,4	3,1		2,0
Humidité.....		14,7	8,6		11,0
		100,0	100,0		100,0(1)

On a ainsi, pour la constitution de la ration d'engraissement du porc de 88 kilogrammes :

Nature des aliments.	Poids.	Albumine, légumine et caséum.	Amidon, sucre de lait.	Matières grasses.	Matières salines.	Sommes des principes digestibles.
	k	gr	gr	gr	gr	gr
Pommes de terre.....	4,87	113	984	9	48	1154
Seigle moulu.....	0,45	56	293	9	11	369
Farine de seigle.....	0,32	50	218	11	6	285
Pois.....	0,34	85	193	7	11	296
Eau grasse (résidu).....	0,47	88	280	40	62	470
	"	392	1968	76	138	2574
Ramenant à 100 kil. de poids vivant.	"	446	2336	86	157	2925
La ration normale est.....	"	394	2804	75	199	3472

(1) Le seigle contenait 0gr,020 d'azote.

20 grammes de seigle ont donné 0gr,660 de ligneux et cellulose.

1 gramme de seigle a laissé 0gr,024 de cendres.

Les pois contenaient 0,040 d'azote.

Un fait assez surprenant, c'est que la ration surabondante du régime de l'engraissement contient pondéralement moins d'éléments digestibles que n'en renferme la ration normale. Avec cette ration, 100 kilogrammes de poids vivant reçoivent, par jour, un demi-kilogramme d'amidon de moins, en même temps qu'ils ont en plus 52 grammes de principes albuminoïdes. Les principes azotés semblent être en proportion plus forte relativement à l'amidon, au sucre de lait dans les régimes qui développent le plus de graisse. Ainsi, dans 100 parties d'aliments digestibles, il y a :

	Principes azotés.	Graisse.
Dans la ration qui ne produit que de la chair.....	9,8	0,8
Dans la ration produisant chair et graisse	11,3	2,2
Dans la ration d'engraissement.....	15,3	2,9

Ces nombres sont de nature à faire supposer que les principes azotés des aliments, tout en concourant à la formation du tissu musculaire, contribuent aussi au développement du tissu adipeux.

§ IV. — *Engraissement des oies.*

Pendant qu'on avançait des hypothèses plus ou moins ingénieuses sur l'origne de la graisse, un habile professeur de la Faculté des Sciences de Strasbourg, M. Persoz, constatait que, dans l'engraissement des oies, la graisse formée dépasse de plus du double celle qui est contenue dans le maïs consommé. M. Persoz est arrivé, en effet, à cette conclusion, que l'oie en s'engraissant ne s'assimile pas seulement l'huile renfermée dans le maïs, mais qu'elle produit réellement une certaine quantité de graisse à l'aide de l'amidon et du sucre qui se trouvent dans la graine, peut-

---

20 grammes de pois ont donné 0gr,875 de ligneux et cellulose.

La farine de seigle contient 0,025 d'azote, 0,11 d'humidité et 0,02 de cendres. Je l'ai supposée exempte de ligneux.

La matière grasse de la farine ne correspond pas à celle trouvée dans le seigle en grain. Cette farine avait probablement une autre origine. J'ai pris le minimum, car plusieurs analyses ont indiqué 3,7 et 3,8 *de gras*.

être aussi aux dépens de sa propre substance. Les observations dont je vais présenter les détails confirment pleinement le fait principal constaté par M. Persoz. Comme cet habile chimiste, j'ai trouvé que le poids de la graisse acquise par les oies soumises au régime surabondant du maïs excède considérablement le poids de l'huile contenue dans la graine.

Les onze oies sur lesquelles j'ai expérimenté étaient âgées d'environ un an et de même origine; on les a pesées après les avoir privées de nourriture pendant douze heures.

Poids des oies au commencement de l'expérience.

NUMÉROS.	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.	11.	Poids moyen.
Poids...	k 3,42	k 3,13	k 3,34	k 3,65	k 2,87	k 3,20	k 3,40	k 3,55	k 3,39	k 3,35	k 3,70	k 3,36

On a tué les nos 2, 3, 9, 10 et 11, et, après avoir pris le poids des différentes parties, on a déterminé la quantité de graisse renfermée dans chaque pièce, de la manière suivante : on a d'abord pesé séparément la graisse qui enveloppe les intestins et la graisse épiploon. Pour obtenir la graisse sous-cutanée, celle qui est disséminée dans la chair, ou qui adhère au tissu osseux, on coupait l'oie en morceaux et on la faisait bouillir pendant quatre heures dans de l'eau contenue dans un vase étroit et profond. On enlevait la graisse figée après le refroidissement, et on la pesait. Les os qui se détachaient alors très-facilement de la viande cuite étaient essuyés avec un linge et pesés. Du poids des os et de celui de la graisse écumée on concluait, par différence, le poids de la chair. Les résultats obtenus sur les oies tuées avant l'engraissement sont consignés dans le tableau suivant :

Poids de la graisse, du sang et des divers organes des cinq oies tuées avant l'engraissement.

N° d'ordre.	Poids des oies.	Graisse adhérente aux intestins.	Graisse, épiploon.	Graisse extraite par ébullition.	Total de la graisse.	Os dégraissés.	Chair et peau.	Sang recueilli.	Foie.	Cœur.	Cervelle.	Gésier vide.	Bile.	Rate.	Trachée.	Poumons.	Intestins vides et jabots.	Plumes.	Aliments, excréments, pertes.
	k	gr	gr	gr	gr	gr	gr	gr	gr	gr	gr	gr	gr	gr	gr	gr	gr	gr	gr
2.	3,13	21	33	201	255	321	1600	180	67	24	12	133	4	9	10	25	140	250	100
3.	3,34	42	53	246	341	331	1525	230	69	25	11	140	4	8	8	32	162	250	204
9.	3,39	14	21	178	213	300	1546	220	105	30	11	148	13	13	10	19	190	420	152
10.	3,35	30	40	214	284	326	1500	210	86	26	10	134	8	14	9	21	180	370	170
11.	3,70	30	40	296	366	310	1634	305	115	24	12	136	8	10	9	19	207	300	246
	16,91	137	187	1135	1459	1588	7805	1145	442	129	56	691	37	54	46	116	879	1590	872

Les six pièces à engraisser, pesant ensemble $20^{k},09$ (en moyenne, $3^{kil},35$), ont été mises dans une mue divisée en six compartiments, assez étroits pour empêcher les oies de se retourner. Le plancher de la mue n'occupait pas toute la section du fond, et sa disposition était telle, que l'on pouvait placer six vases pour recevoir la totalité des déjections. Les oies ont été gavées, matin et soir, avec du maïs qui avaient séjourné dans l'eau pendant quelques heures. Sur le devant de la cage se trouvait une auge commune, contenant de l'eau légèrement salée, dans laquelle on avait jeté quelques fragments de charbon. L'engraissement, conduit par une gaveuse de profession, a été terminé après trente et un jours d'un régime, durant lequel il a été consommé $71^{k},89$ de maïs; soit $11^{k},98$ par individu : à peu de chose près, 386 grammes par jour et par tête.

	k
Les six oies dont le poids était, avant l'engraissement, de....	20,09
ont pesé.....	31,11
ayant gagné en poids	11,02

Poids de la graisse, du sang et des divers organes des six oies engraissées.

N^os^ d'ordre.	POIDS DES OIES avant l'engraissement.	POIDS DES OIES après l'engraissement.	Gain pendant l'engraissement.	Graisse adhérente aux intestins.	Graisse . épiploon.	Graisse extraite par l'ébullition.	Total de la graisse.	Os dégraissés.	Chair et peau.	Sang recueilli.	Foie.	Cœur.	Cervelle.	Gésier vide.	Fiel.	Rate.	Trachée.	Poumons.	Intestins vidés et lavés.	Plumes.	Aliments et excréments.
	k	k	k	gr	gr	gr	gr	gr	gr	gr	gr	gr	gr	gr	gr	gr	gr	gr	gr	gr	gr
1.	3,42	5,35	1,93	234	385	835	1454	313	2295	290	*251	35	11	87	4	4	9	34	191	280	245
4.	3,65	5,50	1,85	369	435	1147	1951	300	2289	190	214	32	12	82	3	10	10	27	162	270	75
5.	2,87	4,58	1,71	294	322	943	1559	273	1847	140	171	29	10	76	4	8	8	34	160	280	64
6.	3,20	4,67	1,47	271	331	861	1463	234	1980	170	143	31	11	120	3	10	8	26	153	290	103
7.	3,40	5,53	2,13	221	415	1237	1873	299	2261	195	260	40	12	95	8	9	11	38	147	325	129
8.	3,55	5,48	1,93	302	400	1014	1716	309	2220	320	301	32	11	114	12	13	10	27	157	340	101
	20,09	31,11	11,02	1691	2288	6037	10016	1728	12892	1305	1340	199	67	574	34	54	56	186	970	1785	717

* La graisse du foie gras étant déjà comptée dans la graisse extraite par l'ébullition, en sommant les divers organes, on trouvera un excès sur le poids des oies engraissées, de 31,11 kilogr.

	Graisse. k	Chair et sang. k
En résumé, les six oies engraissées contenaient...	10,016	14,197
D'après la composition des oies maigres, ces six oies devaient contenir, avant l'engraissement...	1,752	10,74
Gain pendant l'engraissement.....	8,264	3,457

La comparaison de l'oie, avant et après l'engraissement, est curieuse sous plusieurs rapports ; pour qu'on puisse juger facilement des différences, je rapprocherai les deux compositions.

	Oie maigre.	Oie grasse.
	gr	gr
Graisse adhérente aux intestins.....	28	282
Graisse, épiploon.....	37	381
Graisse extraite par l'ébullition.....	227	1006
Os	318	288
Chair et peau dégraissées.....	1561	2149
Sang recueilli (*).....	229	218
Foie	88	223 (**)
Cœur.....	26	33
Cervelle.....	11	11
Gésier.....	138	96
Bile.....	7	6
Rate.....	11	9
Trachée.....	9	9
Poumons.....	23	31
Intestins, jabots.....	176	162
Plumes.....	318	298
Excréments, pertes.....	174	120
	3381	5320

(*) C'est-à-dire le sang qui a coulé quand on a coupé la trachée.

(**) Foie gras dont la graisse figure déjà dans celle retirée par l'ébullition.

Comme dans l'engraissement des porcs, nous voyons la

chair se produire en même temps que la graisse. Un fait singulier, et que l'on observe également sur les canards, c'est la diminution du gésier chez les oiseaux qui ont été gavés.

Pour estimer l'humidité que devait renfermer la graisse pesée, particulièrement celle qui s'était rassemblée à la surface de l'eau après l'ébullition, je l'ai fondue à une chaleur modérée, comme on le pratique quand il s'agit de la mettre en pot.

$3^k,98$ de graisse adhérente se sont réduits à 3,69 ; perte pour 100 = 7,3.
$3^k,01$ de graisse écumée sont devenus.... 2,81 ; perte pour 100 = 6,3.

Appliquant ces corrections aux graisses acquises durant l'engraissement, on trouve :

	k
Pour la graisse adhérente fondue.....	3,327
Pour la graisse retirée par l'ébullition.....	4,180
Graisse privée d'eau acquise par les six oies.	7,507

A cette graisse il faut encore ajouter celle qui faisait partie des déjections et qui certes n'est pas à négliger. La totalité des excréments très-aqueux rendus par les six oies a pesé $83^k,23$. Après avoir enlevé une partie de l'eau par décantation, on a mis à égoutter sur une toile ; de cette manière on a obtenu $39^k,19$ d'une matière verte pulpeuse qu'on a mêlée intimement pour en prendre un échantillon. 1 kilogramme de cette pulpe desséchée dans une bassine chauffée à la vapeur s'est réduit à 190 grammes d'une substance sèche, ayant une couleur intermédiaire entre le vert et le jaune.

Ainsi, les $39^k,19$ de déjections humides contenaient $7^k,45$ de substance sèche. 20 grammes de cette matière réduite en poudre fine traitée d'abord par l'eau, puis ensuite par l'éther, ont donné $1^{gr},92$ d'une graisse demi-liquide dont l'odeur rappelait celle de l'huile du maïs. La graisse, dans les déjections sèches, s'élevait, par conséquent, à 9,6 pour 100. Les $7^k,45$ devaient en contenir 715 grammes ;

ce qui porte le total de la graisse acquise par les six oies à $8^{k},222$.

Examen du maïs consommé.

Le maïs employé pesait $72^{k},20$ l'hectolitre; pour avoir un échantillon bien homogène, j'en ai fait moudre 50 litres. L'huile a été déterminée sur des quantités de farine qui ont varié de 20 à 200 grammes. En traitant d'abord la farine de maïs par l'eau acidulée, puis faisant ensuite agir l'éther sur le résidu, j'ai obtenu, dans plusieurs analyses, des proportions d'huile très-peu différentes et qui se sont accordées avec celle donnée par l'éther appliqué au maïs réduit en poudre extrêmement fine. J'ai extrait par l'un ou l'autre de ces moyens 7 pour 100 d'huile jaune. Il est vrai qu'en faisant succéder à l'action de l'éther appliqué à froid un mélange bouillant d'alcool et d'éther, on obtient une proportion de matière grasse bien plus forte, et qui, à la suite de traitements réitérés, s'élève de 10 à 12 pour 100. On parvient à ce chiffre alors même qu'on agit sur du maïs préalablement traité par l'eau, et dans lequel on ne peut plus supposer de sucre. Il y a ceci de remarquable, qu'en agissant, non plus sur de la farine lavée, mais sur le résidu ligneux qui provient de l'action de l'acide étendu sur le maïs, on n'obtient jamais, quoi qu'on fasse, plus d'huile que n'en donne l'éther employé seul. C'est que l'alcool extrait facilement du maïs une substance azotée qui me paraît avoir le plus grand rapport avec la gladiadine, que M. Taddei a découvert dans les céréales en leur faisant subir un traitement alcoolique. J'ai pu enlever au maïs, après l'avoir épuisé par l'éther, jusqu'à 4,5 pour 100 de cette gladiadine pesée après avoir été lavée à l'eau et à l'éther, et puis fortement desséchée à 130 degrés.

Cette matière est d'un jaune clair; son odeur, bien que très-faible, rappelle celle de la cire d'abeilles, elle se dissout facilement dans les alcalis et dans les acides; elle brûle en

ne laissant que 0,005 de cendres. J'ai trouvé pour sa composition :

	gr	
Carbone	54,3	(1)
Hydrogène	7,0	
Azote	16,3	(2)
Oxygène (3)	22,4	
	100,0	

Je crois pouvoir établir la composition du maïs ainsi qu'il suit :

	gr	
Albumine	8,3	12,8 (4)
Gladiadine	4,5	
Huile	7,0	
Sucre, gomme	1,5	(5)
Amidon	59,0	
Ligneux	1,5	(6)
Sels	1,1	
Eau	17,1	(7)
	100,0	

Par conséquent, les oies ayant mangé en trente et un jours $71^{k},89$ de maïs, dans lequel il y avait

	k
Huile	5,032
La graisse totale acquise ayant été	8,222
La graisse formée durant l'engraissement s'élève à	3,190

Il est assez curieux, et c'est une simple remarque, que si l'on considérait comme *engraissant* la totalité des principes du maïs qui sont solubles dans l'éther et dans l'alcool à 40 degrés, c'est-à-dire l'huile et la gladiadine, l'aliment

(1) $0^{gr},7635$ ont donné 1,513 d'acide carbonique et 481 d'eau.

(2) $0^{gr},314$ ont donné 42 centimètres cubes d'azote ; température, 8 degrés ; baromètre, $0^{m},7478$. $0^{gr},358$ ont donné $48^{cc},5$ d'azote ; température, $8^{o},5$; baromètre, $0^{m},7468$.

(3) Je n'ai pas recherché le soufre.

(4) Le maïs contenait $0^{gr},02$ d'azote.

(5) 200 grammes de maïs ont cédé à l'eau 3 grammes d'un extrait très-dur après dessiccation, brun, d'une saveur très-sensiblement sucrée.

(6) 20 grammes de maïs ont donné 0,300 de ligneux.

(7) $18^{gr},225$ ont perdu, à 135 degrés, 0,210 d'humidité.

consommé renfermerait les éléments du *gras* développé. En effet, les $71^{k},89$ de maïs contiennent précisément $8^{k},267$ d'huile et de substances azotées solubles dans l'alcool.

J'ai trouvé dans le maïs donné aux oies :

	gr
Carbone.....	39,5 (1)
Hydrogène.....	6,0
Azote.....	2,0
Cendres.....	1,1
Oxygène.....	51,4
	100,0

En vingt-quatre heures une oie mangeait 386 grammes de maïs; elle rendait 40 grammes d'excréments desséchés. La graisse fixée a été $44^{gr},4$; soit, fondue, $41^{gr},4$. L'accroissement total du poids vivant s'est élevé à $59^{gr},2$.

Celui du même poids, déduction faite de la graisse, devient $14^{gr},8$.

	gr	gr
Dans les 386 grammes de maïs il y avait : carbone.....	152,5; azote, $7^{gr},7$	
Dans les 40 gr. d'excréments secs il y avait : carbone...	17,1 (2)	
On a pour le carbone fixé ou exhalé en 24 heures....	135,4	
Le carbone de la graisse fixée = 32,7 / Le carbone de poids vivant 14,8 = 2,0		34,7
On aurait pour le carbone brûlé par la respiration.	100,7	

Mais le poids de ce carbone est évidemment trop élevé par la raison que, n'ayant retenu et desséché que les parties solides des déjections, l'eau rejetée a dû enlever des matières organiques solubles. Il est, je crois, possible d'arriver plus exactement à la connaissance du carbone éliminé par les voies respiratoires, en comparant, d'après le principe de Vogelli, les poumons de l'oie aux poumons d'un oiseau dont on connaît les produits de la respiration. J'ai constaté qu'une tourterelle du poids de 190 grammes brûle en vingt-

(1) $0^{gr},519$ ont donné 0,751 d'acide carbonique et 0,282 d'eau.

(2) $1^{gr},0275$ d'excréments secs ont donné 1,613 = 42,82 pour 100 d'acide carbonique; la combustion s'est effectuée dans un courant d'oxygène.

quatre heures environ 5 grammes de carbone; les poumons d'une semblable tourterelle pèsent généralement $1^{gr},25$. Les poumons de l'oie pesant 23 grammes, on arrive à ce résultat, que l'oie doit brûler en vingt-quatre heures 92 grammes de carbone.

Les 386 grammes de maïs, déduction faite de 6 grammes de ligneux qui s'y rencontrent, renferment 150 grammes de carbone qui suffisent amplement aux exigences de l'engraissement.

D'après la constitution du mais, la ration engraissante contient :

Albumine, gladiadine...	49 grammes.
Huile.....	27
Amidon, sucre.....	234
Sels.....	4
	314

Comme il y a eu, chaque jour, à peu près 3 grammes de matières grasses éliminées avec les déjections, il reste 24 grammes pour la graisse qui a pu être assimilée directement; et comme l'oie en a acquis journellement 41 grammes, on voit qu'elle a dû en former 17 grammes avec les autres éléments de sa nourriture. On remarquera que dans 100 parties des aliments digestibles qui entrent dans la ration engraissante des oies, il y a :

	gr
Principes azotés.....	15,6
Graisse.....	8,5

§ V. — *Expériences sur l'engraissemeut des canards.*

Un canard du poids de $1^{k},35$, qui est gavé chaque jour avec 140 grammes de maïs préalablement détrempé, gagne en quinze jours 180 à 200 grammes de graisse; c'est un fait qu'il est facile de vérifier, et comme, dans cet engraissement rapide, tout se passe exactement comme dans l'engraissement de l'oie, je me dispenserai d'entrer dans de plus amples détails à ce sujet.

Il m'a paru intéressant de substituer au maïs, si riche en huile, un aliment analogue, tout aussi dense, d'une diges-

tion facile, mais qui ne contient que quelques millièmes de matières grasses. Tel est le riz, dont la composition est, pour ainsi dire, celle du maïs qu'on aurait privé d'huile par un procédé chimique, et mieux encore; car si l'éther enlève aisément une forte fraction de la matière grasse, il n'en est plus de même pour les dernières proportions. Aussi, en traitant 100 parties de farine de maïs par l'éther à l'aide d'un appareil à déplacement, on ne retire que 4 à 5 parties d'huile, et pour extraire les 2 ou 3 parties de la matière grasse restante, il faut réduire la farine en poudre impalpable, opération à peu près impraticable quand on agit sur des quantités un peu fortes. Comme le riz renferme d'ailleurs près de 83 pour 100 d'amidon, cet élément convient parfaitement pour apprécier le rôle que la fécule joue dans la production de la graisse. Ce sont ces considérations qui m'ont engagé à faire sur des canards les expériences que je vais exposer; et si les résultats que j'ai obtenus ne paraissent pas encore suffisants pour tirer une conclusion définitive, on conviendra peut-être que la méthode que j'ai suivie doit conduire à une solution, quand on l'appliquera convenablement. En effet, si l'on réussit à engraisser complétement des oies ou des canards en remplaçant poids pour poids le maïs par le riz, on aura acquis la preuve de la transformation de l'amidon en graisse pendant l'alimentation; car ce régime présente cette particularité, que la totalité de l'huile et la moitié de la substance azotée qui entrent dans la constitution du maïs s'y trouvent remplacées par de la fécule amylacée; on peut s'en assurer en comparant la composition respective de chacune de ces graines :

	gr		gr
Albumine ou gladiadine; riz	7,5 (1)	Maïs.....	12,8
Matières grasses.....	0,7		7,0
Amidon (sucre et gomme).....	83,0		60,5
Ligneux.....	1,0		1,5
Sels.....	0,5		1,1
Eau	7,3		17,1
	100,0		100,0

(1) *D'après mon* analyse, le riz contenait 1,2 d'azote.

Les canards mis en expérience avaient une même origine; ils étaient âgés de huit mois environ.

Poids des canards au commencement de l'expérience.

NUMÉROS....	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.
Poids.....	k 1,33	k 1,315	k 1,33	k 1,32	k 1,17	k 1,47	k 1,36	k 1,32	k 1,30

Les n°s 1, 2, 3, 4 ont été tués. On en a retiré :

NUMÉROS.....	1.	2.	3.	4.
Graisse adhérente.....	gr 27	gr 40	gr 42	gr 28
Graisse par ébullition.....	175	195	168	156
Os dégraissés.....	99	92	94	102
Chair et peau.....	555	663	453	544
Sang recueilli.....	70	55	65	66
Foie.....	35	40	33	36
Cœur.....	9 ½	8	9	12
Cervelle.....	5	5	4 ½	5
Gésier.....	34	33	23	24
Bile.....	1	1	0 ½	2
Rate.....	4	5	2	3
Trachée.....	3	3	3	5
Poumons.....	9	10	10	10
Intestins, jabots.....	58	50	37	45
Plumes.....	90	110	120	70
Aliments, déjections.....	155 ½	5	266	212
	1330	1315	1330	1320

Comme le poids des plumes et la quantité de matières contenues dans l'estomac et les intestins sont assez variables, il est bon de ramener chaque pièce à ce qu'elle a pesé après avoir été pluméc et vidée.

Numéros.	Canards plumés et vidés.	Graisse contenue.
	gr	gr
1.	1084	202
2.	1195	235
3.	1064	210
4.	1038	258
Moyennes...	1095	226

Les n°s 5, 7, 8 ont été mis au régime du riz légèrement cuit; la quantité de riz, pesé cru, pris par chaque canard, a été de 125 grammes. On gavait matin et soir, une auge commune contenait de l'eau qui renfermait un peu de sel.

Numéros.	Jours de régime.	Riz consommé.	Poids à la fin du régime.
		gr	gr
5.	12	1500	1480 (*)
7.	15	1875	1440
8.	19	2375	1400

(*) Les canards étaient ordinairement si mouillés au sortir de la mue, que ce poids n'a aucune valeur. Comme on le verra, le n° 5 contenait encore 168 grammes d'aliments ingérés.

Composition des canards nourris au riz.

NUMÉROS.....	5.	7.	8.
Graisse adhérente.....	40 gr	50 gr	75 gr
Graisse par ébullition..	198	205	286
Os dégraissés.....	82	114	82
Chair et peau.....	665	741	524
Sang recueilli	60	50	68
Foie	41	32	67
Cœur.....	12	8	9
Cervelle.	5	4	4
Gésier.....	20	20	13
Bile.....	1	2	1
Rate.....	4	3	2
Trachée.	5	5	3
Poumons.....	14	11	10
Intestins, jabots.....	45	47	34
Plumes.....	120	111	200
Aliments, déjections...	168	37	22
	1480	1440	1400

On a pour le poids de ces canards plumés et vidés :

Numéros.	Poids.	Graisse contenue.
5.	1194 gr.	238 gr
7.	1293	255
8.	1178	361

Comparant maintenant le poids et la graisse au poids moyen déduit des canards tués au commencement de l'expérience, et qui était

Pour le canard plumé et vidé..... 1095 grammes.
Pour la graisse contenue..... 226

on trouve que

Le n° 5 a gagné en poids,	99	gr. ; en graisse,	12	gr. = graisse fondue,	11	gr. (1)
Le n° 7	"	198	"	29	"	27
Le n° 8	"	83	"	135	"	124

On doit ajouter à cette graisse celle qui est sortie avec les excréments. On a recueilli les déjections rendues par le n° 5, durant les douze jours de régime : elles ont pesé 2500 grammes; elles formaient une émulsion très-liquide, blanche ; on n'apercevait aucune matière solide. Par la dessiccation, on a obtenu un extrait pesant 150 grammes; un gramme de cet extrait pulvérisé a cédé à l'éther, après un traitement par l'eau, $0^{gr},050$ d'une graisse solide, très-fusible. Ainsi, chaque jour, en consommant 125 grammes de riz, un canard aurait rendu $12^{gr},5$ de cet extrait, contenant $0^{gr},62$ de graisse; mais chaque jour aussi, dans les 125 grammes de riz, il recevait $0^{gr},88$ de matière grasse; c'est donc, pour chaque jour, $0^{gr},26$ qu'il faut déduire de la graisse pesée.

En définitive, en tenant compte de la durée de chaque expérience, on voit que

				gr
Le n° 5 a fait	8	grammes de graisse sèche ;	par jour...	0,67
Le n° 7	25	"	par jour...	1,67
Le n° 8	130	"	par jour...	6,84

Les résultats offerts par les n°s 5 et 7 n'établissent pas suffisamment qu'il y ait eu formation de matière grasse; du moins cette formation ne paraît nullement en rapport avec la proportion d'amidon renfermée dans le riz. Quant au résultat fourni par le n° 8, il ne laisserait aucun doute sur l'intervention de la fécule dans la production du *gras*, s'il ne présentait une anomalie qui peut faire présumer que le canard porteur de ce numéro pouvait être initialement plus gras que je l'ai admis. Cette anomalie consiste

(1) Les graisses provenant de ces expériences, réunies et fondues, ont *perdu 8 pour 100.*

en ce que la graisse trouvée en excès (135 grammes) pèse plus que l'accroissement de poids de 83 grammes qui a eu lieu par suite du régime. Quoi qu'il en soit, et adoptant les trois résultats comme exacts, on est obligé de reconnaître que le *gras* formé sous l'influence du riz est inférieur en quantité à celui qui se produit dans le régime du maïs ; car, en recevant 140 grammes de maïs, un canard fait peut-être, indépendamment de l'huile qu'il assimile directement, 5 à 6 grammes de graisse. Cependant, relativement à l'amidon, les deux rations diffèrent peu l'une de l'autre; il y en a même plus dans les 125 grammes de riz, ainsi que je vais le montrer.

	Dans 125 grammes de riz.	Dans 140 grammes de maïs.
Il y a albumine et gladiadine.....	9	18
Amidon, sucre, gomme.....	104	85
Matière grasse.....	1	10

Une question qui revient toutes les fois qu'on discute la valeur d'une ration alimentaire est celle de savoir si cette ration est suffisante pour satisfaire à la respiration; en un mot, on a constamment besoin de connaître ce qu'un animal brûle de carbone pour avoir les éléments qui restent disponibles pour la nutrition ou l'engraissement. J'ai dit que le n° 5, qui recevait 125 grammes de riz, rendait 12^{gr},5 de déjections sèches.

	gr
Dans 125 grammes de riz, il y a carbone.....	48,3 (1)
Dans 12^{gr},5 de déjections, il y a carbone.....	4,3 (2)
Différence.....	44,0
Dans 8^{gr},2 de poids vivant et graisse fixés par jour.....	2,0
Carbone brûlé en vingt-quatre heures..	42,0

(1) 0^{gr},681 de riz ont donné 0^{gr},961 d'acide carbonique.
0,554 de riz ont donné 0,787 d'acide carbonique et 0,313 d'eau.

Composition du riz :

	gr
Carbone.....	38,6
Hydrogène.....	6,3
Azote.....	1,3
Cendres.....	0,5
Oxygène.....	53,4

(2) 0,420 ont donné 0,536 d'acide carbonique.
1,050 ont donné 1,345 d'acide carbonique. On n'a pas dosé l'hydrogène.

D'après la composition élémentaire du maïs, il entre, dans la ration de 140 grammes, 55^{gr},3 de carbone.

On aperçoit, par la seule comparaison des deux chiffres, que, toutes choses égales d'ailleurs, la ration de maïs présente sur le régime du riz un avantage de 7 grammes de carbone. Ce carbone doit dès lors concourir particulièrement à l'engraissement, puisque les 48^{gr},3 du même principe qui se trouvent dans le riz sont un peu plus que suffisants pour subvenir à la dépense occasionnée par la respiration. Ces chiffres montrent aussi que 125 grammes de riz donnés à un canard qui brûle déjà, par les voies respiratoires, 42 grammes de carbone ne sauraient être considérés comme une ration engraissante, alors même que l'on concéderait, à l'amidon qui s'y trouve en abondance, la faculté de se transformer en graisse. Ainsi, en faisant intervenir des considérations relatives à la respiration, on trouve que les expériences que j'ai faites, en nourrissant des canards avec du riz, rentrent complétement dans celles que j'ai exécutées en alimentant des porcs avec des pommes de terre. Ces expériences constatent, de la manière la plus nette, qu'il n'y a pas eu développement de *gras* sous l'influence de l'un ou l'autre de ces deux régimes; mais elles ne prouvent nullement que la fécule ne se modifie pas en graisse; car, je le répète, on peut attribuer la non-production du *gras* à l'insuffisance des rations. Les mêmes considérations montrent aussi que, pour remplacer le régime engraissant de 140 grammes de maïs, il eût fallu donner 158 grammes de riz (1), parce qu'on aurait eu avec ces proportions 54^{gr},4 de carbone dans les principes digestibles de chacune des deux

(1) Pour ne pas trop compliquer ces considérations, je néglige l'hydrogène *libre* qui fait partie des aliments; mais cet hydrogène, sous le rapport de la combustion respiratoire, produit un effet utile incontestable. C'est ainsi qu'un corps gras introduit, dans une ration apportée indépendamment de son carbone, une certaine quantité d'hydrogène qui produira de la chaleur. Un corps comme l'amidon n'apporte, au contraire, que son carbone comme combustible, puisque l'hydrogène qu'il contient est à l'état d'eau.

rations dépouillées de ligneux. Mais, suivant mon habitude, ce n'est qu'après avoir terminé toutes mes expériences que je les ai discutées, et c'est alors seulement que j'ai reconnu l'insuffisance des 125 grammes de riz ; je dois dire cependant que les canards ne pouvaient guère en prendre davantage, car le riz double presque de volume par la cuisson, et l'on avait gavé au maximum.

Les raisons théoriques que je viens d'exposer pour expliquer l'insuffisance probable des rations n'inspireront peut-être pas la même confiance que je leur ai accordée. On n'est pas encore généralement porté à envisager les animaux comme de simples appareils de combustion, dont l'éleveur, pour obtenir des résultats lucratifs, doit, à chaque instant, calculer avec précision la quantité de charbon et d'hydrogène qu'ils peuvent consommer. Il ne faut pas chercher à imposer ses convictions; mais plus je m'occupe d'alimentation, plus je trouve l'analogie fondée ; j'aperçois cependant une distinction capitale à établir entre l'entretien d'un fourneau et la nutrition : c'est que, dans le premier cas, s'il suffit d'apporter du combustible pour obtenir de la chaleur, il faut, dans le second, introduire avec le combustible les matériaux indispensables à l'entretien et à la croissance de l'appareil. Un agronome intelligent fait deux parts dans les rations qu'il administre au bétail : l'une doit brûler, l'autre doit s'assimiler, et le jour n'est peut-être pas éloigné où la science indiquera avec exactitude le rapport qui existe entre l'aliment qui se consume et l'aliment qui devient de la chair ou de la graisse. Mais si, repoussant comme prématurées ces idées théoriques, et se bornant aux faits constatés, on voulait en conclure simplement qu'il est des aliments qui ne possèdent pas la propriété de favoriser l'engraissement, je répondrai par l'expérience qu'il ne manque à la ration de riz que nous avons discutée, que des principes élémentaires de plus, de la graisse par exemple, pour acquérir au plus haut degré la propriété engraissante. Pen-

dant que les canards n°s 5, 7 et 8 étaient alimentés avec du riz, j'en nourrissais deux autres (n°s 6 et 9) avec la même ration à laquelle on ajoutait du beurre. Ces canards au riz au gras sont arrivés promptement à un degré d'engraissement vraiment remarquable.

Chaque canard recevait, avec les 125 grammes de riz, 60 grammes de beurre.

Les deux canards sont restés à ce régime pendant onze jours et on les a tués, parce que, depuis le septième jour, leur poids n'augmentait plus sensiblement. Un autre canard (n° 10) fut mis au régime unique du beurre, on lui en donnait de 90 à 100 grammes par jour : il est mort *d'inanition* au bout de trois semaines; le beurre suintait de toutes les parties de son corps; on eût dit que ses plumes avaient été trempées dans du beurre fondu, et il exhalait une odeur infecte qui rappelait l'*acide butyrique;* les déjections étaient presque entièrement formées de beurre. C'est, on le voit, la répétition des expériences intéressantes que M. Letellier a faites sur les tourterelles.

Les canards nourris au riz au gras ont pesé, quand on les a tués, le n° 6, 1^{k},63; le n° 9, 1^{k},58.

Composition des canards nourris au riz au gras.

NUMÉROS.....	9.		6.	
Graisse adhérente.....	95 gr	431	106 gr	440
Graisse par ébullition....	336		334	
Os dégraissés.....	93		77	
Chair et peau.....	631		694	
Sang recueilli.....	60		70	
Foie.....	48		33	
Cœur.....	10		9	
Cervelle.....	4		5	
Gésier.....	13		18	
Bile.....	5		1	
Rate.....	2		2	
Trachée.....	5		3	
Poumons.....	10		7	
Intestins, jabots.....	42		40	
Plumes.....	170		151	
Aliments, déjections.....	106		30	
	1630		1580	

Plumés et vidés, ces canards pesaient :

Le n° 9, 1354 grammes contenant en graisse.....	431 grammes.
Le n° 6, 1400 grammes contenant en graisse.....	440
Le poids initial étant 1095 gr., la graisse initiale.....	226
Gain en poids vivant, n° 9 : 259 gr.; gain en graisse..	205
n° 6 : 305 grammes.	214

Cette expérience montre avec quelle facilité est assimilée la graisse qui fait partie d'une ration complète; et s'il est incontestable qu'un régime suffisamment azoté, bien que dépourvu de matières grasses, en développe néanmoins dans les animaux qui le consomment, on doit aussi convenir que la nourriture qui procure l'engraissement le plus rapide et le plus prononcé est précisément celle qui joint à la dose

convenable de substances albumineuses la plus forte proportion de principes gras. Quant à la graisse en excès qui apparaît dans les animaux nourris avec des aliments qui n'en renferment qu'une quantité minime, il faut nécessairement l'attribuer soit aux matières protéiques, soit à l'amidon ou au sucre, soit enfin à la réunion de ces deux ordres de substances. Cependant, quand on considère que ces aliments sont constamment riches en principes azotés, et que le carbone de ces principes est toujours supérieur au carbone de la graisse développée, on est tenté de leur attribuer l'origine de cette graisse. Il me serait facile de signaler plusieurs régimes engraissants dans lesquels l'albumine, le caséum, la légumine, la gladiadine semblent jouer le rôle de corps gras, et je ne connais pas une seule ration employée en pratique, dans laquelle l'amidon ou le sucre soient unis à une faible proportion de ces mêmes substances. Lorsque dans un régime d'engraissement, les matières protéiques ne surabondent pas, on peut être certain d'y rencontrer de la graisse toute formée. Ces observations, que je ne présente d'ailleurs qu'avec réserve, paraissent encore corroborées par la facilité avec laquelle les substances azotées des aliments se modifient en acide gras. Ainsi, M. Vurtz a reconnu que, sous l'influence des alcalis et de la chaleur, ou par suite d'une altération spontanée, l'albumine donne naissance à de l'acide butyrique. En répétant sur la gladiadine extraite du maïs les expériences de M. Vurtz, j'ai obtenu, en effet, un acide volatil qui a, par son odeur et ses autres caractères, de l'analogie avec l'acide butyrique. Toutefois ces considérations sont encore trop insuffisantes pour permettre de se former une opinion définitive, et c'est à de nouvelles recherches à nous apprendre la part que prennent, dans la production de la graisse, les divers principes immédiats des aliments. Ces recherches feront l'objet d'un prochain numéro.

RECHERCHES SUR LES ACIDES

à six atomes d'oxygène ;

PAR M. AUGUSTE CAHOURS.

(Deuxième Mémoire.)

Recherches sur l'acide anisique et ses dérivés.

Dans un Mémoire publié en juillet 1841 sur l'essence d'anis et les composés qui en dérivent, j'ai fait voir que cette substance se convertissait, par l'ébullition avec de l'acide azotique à 25 degrés, en un acide nouveau représenté par la formule

$$C^{32}\,H^{16}\,O^{6},$$

et que je désignai sous le nom d'*acide anisique* en raison de son origine. Je fis voir pareillement qu'en substituant à l'acide précédent un acide plus concentré, l'essence se convertissait tout entière en un acide azoté dérivant du précédent par la substitution de 1 équivalent de vapeur nitreuse à 1 équivalent d'hydrogène, et représenté, par conséquent, par la formule

$$C^{32}\,\frac{H^{14}}{(Az^{2}\,O^{4})}\,O^{6}.$$

J'avais remarqué que, toutes les fois qu'on fait usage d'acide nitrique faible, il se produisait, au commencement de la réaction, une huile pesante de couleur rougeâtre qui se précipitait au fond de la liqueur nitrique et qui présentait, à la température ordinaire, la consistance d'une huile grasse épaisse.

Pensant que ce produit devait renfermer quelque substance moins oxygénée que l'acide anisique et présentant probablement avec lui quelque relation de composition, je soumis cette huile, privée de l'excès d'acide nitrique par de nombreux lavages à l'eau, à une distillation ménagée;

j'obtins pour résidu dans la cornue une matière charbonneuse en assez faible proportion; le produit condensé dans le récipient renfermait deux substances distinctes : l'une, solide et cristallisable, présentait exactement la composition de l'acide anisique dont elle possédait, en outre, toutes les propriétés; l'autre, liquide de couleur rougeâtre pesante et assez fluide. La séparation de ces produits est facile à effectuer au moyen d'une lessive faible de potasse, qui ne dissout que l'acide anisique à froid et laisse l'huile intacte. Cette dernière, lavée à plusieurs reprises à l'eau pure, puis soumise à deux ou trois rectifications ménagées, peut être obtenue dans un état de pureté parfaite.

Hydrure d'anisyle.

Je désignerai provisoirement sous ce nom la matière précédente purifiée, en raison des analogies qu'elle présente avec l'huile d'amandes et l'hydrure de salycile; en effet, elle est à l'acide anisique, comme on le verra tout à l'heure, ce que ce dernier est à l'acide salycilique.

L'hydrure d'anisyle pur est un liquide pesant dont la densité est égale à 1,09; à la température de 20 degrés, sa couleur est toujours légèrement ambrée et se fonce avec le temps; son odeur est aromatique et ressemble à celle du foin; sa saveur est brûlante.

L'eau en dissout une faible proportion et en acquiert l'odeur; l'alcool et l'éther le dissolvent en toutes proportions. Il bout entre 253 et 255 degrés.

La potasse, même en dissolution concentrée, ne le dissout pas à froid; par une ébullition soutenue, il finit par disparaître entièrement. Lorsqu'on le laisse tomber sur de l'hydrate de potasse amené à la température de sa fusion, on observe un dégagement d'hydrogène. Il s'est formé, en outre, un sel de potasse soluble dans l'eau; les acides ajoutés à cette dissolution en séparent des flocons blancs qui, *lavés et purifiés*, soit par cristallisation dans l'alcool, soit

par sublimation, présentent exactement la composition et les propriétés de l'acide anisique.

L'acide sulfurique concentré dissout l'hydrure d'anisyle en se colorant en rouge foncé; l'eau le précipite de cette dissolution.

Exposé au contact de l'air, il en absorbe l'oxygène et se transforme en acide anisique.

Le chlore et le brome réagissent avec énergie sur cette substance, la matière s'échauffe, il se dégage beaucoup de gaz chlorhydrique ou bromhydrique, et l'on obtient des produits cristallisés dérivés par substitution.

L'ammoniaque caustique le transforme, par un contact prolongé, en une substance cristallisée analogue à la salhydramide.

L'acide nitrique faible le convertit, à l'aide de l'ébullition, en acide anisique; l'acide fumant forme avec lui un produit cristallisable.

Les réactions précédentes indiquent nettement qu'il existe entre cette substance et l'acide anisique des relations du même ordre que celles qui existent entre l'huile d'amandes amères et l'acide benzoïque, l'hydrure de salycile et l'acide salycilique.

L'analyse est venue pleinement confirmer ces vues. En effet, deux échantillons de cette matière m'ont donné, par leur combustion avec l'oxyde de cuivre, les résultats suivants :

I. $0^{gr},475$ de matière ont donné 0,270 d'eau et 1,225 d'acide carbonique.

II. $0^{gr},527$ d'un second échantillon ont donné 0,283 d'eau et 1,360 d'acide carbonique.

III. $0^{gr},433$ du même échantillon ont donné 0,237 d'eau et 1,119 d'acide carbonique.

Ces résultats, traduits en centièmes, donnent :

	I.	II.	III.		Théorie.
Carbone.....	70,34	70,52	70,47	C^{32}	70,58
Hydrogène....	6,30	5,98	6,05	H^{16}	5,88
Oxygène.....	23,36	23,50	23,48	O^{4}	23,54
	100,00	100,00	100,00		100,00

Or, j'ai constaté qu'il se forme, en même temps que ce produit, une substance cristallisée qui possède la composition et les propriétés de l'acide oxalique.

La formation de ce produit au moyen de l'essence d'anis s'explique facilement. En effet, on a

$$C^{40}H^{24}O^{2} - C^{4}H^{4} + O^{4} = C^{36}H^{16}O^{6}.$$

Ce produit, fixant ensuite 2 molécules d'oxygène à la manière de l'huile d'amandes amères, forme de l'acide anisique. On obtient, en outre, un acide plus oxygène qui cristallise fort bien, et fond dans l'eau bouillante en prenant l'aspect d'une huile pesante. Je me propose de revenir sur ce produit dans un autre Mémoire.

Bromure d'anisyle.

Lorsqu'on fait arriver du brome privé d'eau goutte à goutte dans de l'hydrure d'anisyle, la matière s'échauffe fortement, de l'acide bromhydrique se dégage en abondance, et bientôt la matière se prend en masse. En lavant le produit rapidement avec de l'éther pour enlever une matière huileuse, comprimant le résidu entre des doubles de papier à filtre, puis le faisant cristalliser dans l'éther, on obtient des aiguilles blanches et soyeuses. Soumise à la distillation, elle passe presque en entier sans altération. Si on la fait bouillir avec une dissolution concentrée de potasse, elle ne tarde pas à disparaître en fournissant du bromure de potassium et de l'anisate de potasse.

Soumise à l'analyse, cette substance m'a donné les résultats suivants :

I. $0^{gr},566$ de matière ont donné 0,182 d'eau et 0,924 d'acide carbonique.

II. $0^{gr},428$ du même produit ont donné 0,133 d'eau et 0,698 d'acide carbonique.

III. $0^{gr},607$ de matière ont donné 0,534 de bromure d'argent, ce qui représente 0,224 de brome, soit 36,91 pour 100.

Ces résultats, traduits en centièmes, donnent :

	I.	II.	III.		Théorie.
Carbone.....	44,52	44,43	"	C^{28}.....	45,06
Hydrogène...	3,56	3,43	"	H^{14}.....	3,28
Brome.....	"	"	36,91	Br^{2}.....	36,62
Oxygène.....	"	"	"	O^{4}.....	15,04
					100,00

Les résultats de l'expérience s'écartent un peu de ceux qu'indique la théorie. Néanmoins la transformation de la matière en bromure et anisate ne permet pas d'adopter une autre formule.

Il faut éviter, dans la préparation de ce produit, un excès de brome; car, dans ce cas, la matière organique perd une nouvelle quantité d'hydrogène et gagne du brome en quantité proportionnelle.

Action de l'ammoniaque sur l'hydrure d'anisyle.

L'ammoniaque exerce sur l'hydrure d'anisyle une action analogue à celle qu'elle produit avec l'huile d'amandes amères, l'hydrure de salycile, etc.

Lorsqu'on place dans un flacon bouché 1 volume d'hydrure d'anisyle et 4 à 5 volumes d'une dissolution aqueuse d'ammoniaque à saturation, on voit peu à peu des cristaux très-nets et très-brillants se déposer au fond du liquide huileux. Ces cristaux vont en augmentant de nombre, et dans l'espace d'un mois environ, l'huile a complétement disparu pour faire place à une masse solide et cristalline. Celle-ci retient encore un peu d'huile interposée dont on peut facilement la débarrasser en la comprimant entre des doubles de papier buvard qui absorbe l'huile et laisse les cristaux qui présentent la blancheur de la neige.

A l'état de pureté, cette matière est parfaitement incolore; elle se présente sous la forme de prismes durs et qui se laissent facilement réduire en poudre; elle présente une odeur assez faible, mais dont on parvient à la débarrasser très-difficilement.

L'eau ne la dissout pas. L'alcool et l'éther la dissolvent à

chaud et l'abandonnent, par le refroidissement, sous forme cristalline.

L'acide chlorhydrique concentré la dissout à l'aide d'une chaleur très-douce et l'abandonne par le refroidissement.

Soumise à l'analyse, cette matière m'a donné les résultats suivants :

I. $0^{gr},370$ de matière ont donné 1,009 d'acide carbonique et 0,204 d'eau

II. $0^{gr},428$ du même produit ont donné 0,238 d'eau et 1,164 d'acide carbonique.

III. $0^{gr},588$ de la même matière ont donné 36 centimètres cubes d'azote, à la température de 12 degrés, et sous la pression de 0,764.

Ces résultats, traduits en centièmes, donnent :

	I.	II.	III.
Carbone...	74,30	74,16	"
Hydrogène.	6,12	6,17	"
Azote.....	"	"	7,31
Oxygène...	"	"	"

et conduisent à la formule

$$C^{21}H^{16}Az^{\frac{1}{2}}O^{2},$$

ou mieux, en triplant,

$$C^{63}H^{48}Az^{1}O^{6}.$$

En effet, on a

C^{63}.....	3600	74,23
H^{48}.....	300	6,18
Az^{1}.....	354	7,21
O^{6}.....	600	12,38
	4854	100,00

L'ammoniaque se comporte donc, ainsi qu'on le voit, avec l'hydrure d'anisyle, absolument de la même manière qu'avec les hydrures de benzoïle et de salycile; le produit qui prend ici naissance est entièrement analogue à la benzhydramide et à la salhydramide; aussi proposerai-je, pour la nouvelle substance, le nom d'*anishydramide*, qui rappelle et ses propriétés et sa production.

Action de la potasse sur l'hydrure d'anisyle.

La potasse en dissolution n'exerce aucune action à froid

sur l'hydrure d'anisyle, si les matières sont placées dans un flacon bien exactement bouché ; si l'oxygène atmosphérique intervient, la matière s'acidifie peu à peu et passe à l'état d'acide anisique qui s'unit à la potasse.

Lorsqu'on laisse tomber de l'hydrure d'anisyle goutte à goutte sur de l'hydrate de potasse en fusion, chaque goutte se concrète en formant une sorte de végétation, et l'on observe en même temps un dégagement d'hydrogène. En continuant de faire arriver ainsi l'hydrure sur la potasse, les mêmes phénomènes se manifestent, et bientôt on obtient une matière pâteuse.

En reprenant la masse alcaline par l'eau, elle se dissout entièrement ; si l'on ajoute alors à cette liqueur de l'acide chlorhydrique, il se dépose des flocons abondants d'un blanc jaunâtre. Ceux-ci lavés à l'eau distillée, puis séchés, sont repris par l'alcool dans lequel on les fait dissoudre à chaud ; par le refroidissement, il se sépare de longues aiguilles cristallines. On peut encore purifier ce produit par sublimation ; il se condense alors sur les parties froides du vase distillatoire sous la forme d'aiguilles minces et douées d'un grand éclat.

Cette matière possède tous les caractères que j'ai assignés à l'acide anisique dans mon Mémoire sur l'essence d'anis ; elle en possède, en outre, exactement la composition, ainsi qu'on peut le voir par les analyses suivantes :

I. $0^{gr},580$ de matière ont donné 0,277 d'eau et 1,341 d'acide carbonique.

II. $0^{gr},374$ du même produit ont donné 0,173 d'eau et 0,867 d'acide carbonique.

III. $0^{gr},622$ d'un échantillon provenant d'une autre préparation ont donné 0,285 d'eau et 1,441 d'acide carbonique.

On tire de là, pour la composition en centièmes :

	I.	II.	III.
Carbone....	63,05	63,22	63,28
Hydrogène..	5,31	5,15	5,10
Oxygène....	31,64	31,63	31,61
	100,00	100,00	100,00

Ces résultats s'accordent parfaitement avec la formule

$$C^{14}H^{10}O^{4},$$

qui donne :

C^{14}.....	1200,0	63,15
H^{10}.....	100,0	5,26
O^{4}.....	600,0	31,59
	1900,0	100,00

Quelque soin que j'aie pris dans l'analyse de l'acide anisique bien pur, j'ai presque toujours obtenu moins d'hydrogène que la théorie ne l'indique, ce qui m'avait fait méconnaître sa véritable composition, qui fut établie plus tard par M. Gerhardt, dans un Mémoire où il a démontré l'identité de mon acide avec l'acide draconique de M. Laurent.

La formation de l'acide anisique, dans ces circonstances, s'explique de la manière la plus simple et la plus nette. En effet, l'hydrure d'anisyle, agissant à la manière de l'hydrure de salycile, a fixé 2 molécules d'oxygène pour fournir l'acide anisique. L'analogie qui existe entre ce produit et l'acide salycilique, sous le point de vue de la composition, m'a engagé à faire une étude comparative de ces deux acides. On sait que l'acide anisique possède non-seulement une composition en centièmes identique à celle du salycilate de méthylène, mais que, de plus, l'équivalent chimique de ces deux produits est le même. Néanmoins leur constitution moléculaire est entièrement différente; et soumis à l'action des mêmes réactifs, ils donnent des résultats dissemblables, excepté dans une seule circonstance, savoir, lorsqu'on fait agir sur eux un alcali anhydre, tel que de la baryte ou de la chaux; on obtient alors une substance parfaitement identique, et par la composition et par les propriétés chimiques. Dès lors on peut passer de la série salycilique à des composés appartenant à une série plus complexe, la série anisique.

Les résultats qui vont suivre établiront, dans la plupart des points, les analogies les plus frappantes entre les acides

que je viens de citer, et ils ont ceci de remarquable, que dans les deux cas ils sont d'une netteté parfaite.

L'acide anisique, de même que l'acide salycilique, est monobasique; mis en présence des oxydes de la forme MO, il perd 1 molécule d'hydrogène, qu'il échange contre 1 de métal, tandis que 1 équivalent d'eau se sépare. On a

$$C^{22}H^{16}O^6 + MO = C^{22}\begin{matrix}H^{14}\\M\end{matrix}O^6 + H^2O.$$

Les anisates alcalins et terreux sont solubles et cristallisables; ceux de plomb, de mercure, d'argent sont insolubles à froid, mais se dissolvent en petite quantité dans l'eau bouillante et se séparent, par le refroidissement, sous forme cristalline; le sel de plomb affecte alors la forme d'écailles d'un blanc très-éclatant; le sel d'argent se dépose en fines aiguilles.

L'acide anisique se dissout facilement à froid dans l'ammoniaque. La dissolution abandonnée à l'évaporation laisse déposer des cubes volumineux analogues au sel marin; c'est l'un des sels ammoniacaux les plus beaux que l'on connaisse.

Abandonné au contact de l'air, ce sel perd son éclat et devient opaque.

Soumis à l'analyse, il m'a donné les résultats suivants :

I. $0^{gr},381$ ont donné 0,229 d'eau et 0,792 d'acide carbonique.

II. $0^{gr},435$ du même produit ont donné 0,262 d'eau et 0,902 d'acide carbonique.

III. $0^{gr},421$ ont donné 29 centimètres cubes d'azote à la température de 15 degrés, et sous la pression de $0^{m},764$, le gaz étant saturé d'humidité.

Ces résultats, ramenés en centièmes, donnent :

	I.	II.	III.		Théorie.	
Carbone....	56,65	56,51	"	C^{22}..	1200,0	56,81
Hydrogène..	6,66	6,69	"	H^{22}..	137,5	6,51
Azote.....	"	"	8,13	Az^2..	177,0	8,28
Oxygène....	"	"	"	O^6...	600,0	28,40
					2114,5	100,00

La composition de ce sel s'accorde donc avec celle de tous les sels ammoniacaux.

Éther anisique.

Si l'on dissout de l'acide anisique dans de l'alcool absolu en ayant soin que ce liquide en soit presque saturé à la température de 50 à 60 degrés, puis qu'on fasse passer à travers cette dissolution un courant de gaz chlorhydrique sec jusqu'à ce qu'il cesse d'être absorbé, on obtient une liqueur qui fume à l'air, mais d'où l'eau précipite de l'acide anisique intact. Si l'on soumet, au contraire, à la distillation le produit précédent, il passe d'abord de l'éther chlorhydrique, puis de l'alcool, et en dernier lieu une huile pesante qu'on débarrasse de l'alcool de l'acide chlorhydrique et de l'acide anisique, qui pourraient la souiller en la lavant d'abord avec une dissolution de carbonate de soude, puis avec de l'eau pure. On sèche ensuite le produit ainsi purifié en le faisant digérer sur du chlorure de calcium fondu, puis on le distille.

Ainsi préparé, l'éther anisique se présente sous la forme d'un liquide incolore, doué d'une odeur analogue à celle de l'essence d'anis. Sa saveur est chaude et aromatique. Il est plus pesant que l'eau. Il bout à la température de 250 à 255 degrés environ.

Il est insoluble dans l'eau; l'alcool et l'éther le dissolvent, au contraire, avec facilité. Placé dans des flacons bien bouchés, il ne s'altère pas. Dans des vases où l'air peut avoir accès, il s'acidifie à la longue. Une dissolution de potasse le décompose facilement à la température de l'ébullition en régénérant de l'alcool et de l'acide anisique. Le chlore et le brome attaquent cet éther à la température ordinaire, et donnent des produits cristallisés qui en dérivent par la substitution de 1 molécule de chlore ou de brome à 1 molécule d'hydrogène.

L'acide nitrique fumant se comporte d'une manière analogue, il dissout l'éther anisique avec dégagement de chaleur; de l'eau ajoutée à la liqueur acide sépare des flocons

cristallisés. La substance née de ce contact ne diffère de la matière primitive que par la substitution de 1 molécule de vapeur nitreuse à 1 molécule d'hydrogène.

L'ammoniaque liquide ne dissout pas l'éther anisique et ne paraît d'abord lui faire éprouver aucune altération. A la longue, l'éther finit par disparaître en donnant un beau produit cristallisé; c'est probablement de l'*anisamide*.

Soumis à l'analyse, l'éther anisique m'a donné les résultat suivants :

I. $0^{gr},489$ de matière ont donné 0,299 d'eau et 1,193 d'acide carbonique.

II. $0^{gr},612$ du même produit ont donné 0,372 d'eau et 1,495 d'acide carbonique.

Ces résultats, traduits en centièmes, donnent :

	I.	II.		Théorie.	
Carbone.....	66,51	66,61	C^{40}...	1500	66,70
Hydrogène.....	6,79	6,74	H^{34}...	150	6,67
Oxygène.....	26,70	26,65	O^{8}....	700	26,63
	100,00	100,00		2250	100,00

et s'accordent parfaitement avec les anciennes analyses de ce produit, que j'ai publiées dans mon Mémoire sur l'essence d'anis.

Anisate de méthylène.

Lorsqu'on mêle 2 parties d'esprit-de-bois anhydre, 1 partie d'acide anisique cristallisé et 1 partie d'acide sulfurique concentré, il se développe une couleur rouge-carmin très-intense et très-riche. Si l'on soumet ce mélange à une distillation ménagée, il passe dans le récipient d'abord de l'esprit-de-bois, puis, bientôt après, une huile pesante qui ne tarde pas à se concréter; c'est de l'anisate de méthylène impur.

Pour le purifier, on le lave d'abord avec une dissolution chaude de carbonate de soude, puis avec de l'eau pure; enfin on le fait cristalliser à deux ou trois reprises dans l'alcool ou l'éther.

Ainsi préparé, ce produit se présente sous la forme de larges écailles blanches et brillantes. Il fond entre 46 et

47 degrés et se prend, par le refroidissement, en une masse blanche cristalline. Il bout à une température élevée et distille sans altération. L'eau ne le dissout pas, même à chaud ; l'alcool et l'éther le dissolvent en forte proportion, surtout à l'aide de la chaleur.

Son odeur suave et faible a de l'analogie avec celle de l'essence d'anis ; sa saveur est chaude et brûlante.

Ce produit ne forme pas, avec la potasse et la soude, des combinaisons à la manière du salycilate de méthylène, ainsi que je l'avais cru tout d'abord. Ce qui m'avait induit en erreur, c'est que le produit brut qui, au moment de sa formation, reste quelquefois liquide pendant un certain temps, s'était subitement concrété par l'addition de quelques gouttes de potasse. L'acide salycilique est donc le seul, jusqu'à présent, qui soit susceptible de former des éthers capables de s'unir aux bases, et de donner naissance à des composés qui se comportent comme de véritables sels.

Pour un grand nombre de substances organiques, il existe des cas d'isomérie qui sont souvent même assez nombreux. En traitant par l'acide nitrique un mélange d'hydrogène carboné, provenant de la distillation des schistes, M. Laurent a signalé la formation d'un acide qu'il désigne sous le nom d'*acide ampélique*. Celui-ci possède exactement la composition de l'acide salycilique; son équivalent est le même, mais ses propriétés sont différentes. D'après l'ensemble de ses caractères, je serais assez disposé à penser que, dans la série $C^{28}H^{12}O^{6}$, son groupement correspond à celui de l'acide anisique.

Si je parviens à reproduire cette matière, dont la préparation, d'après M. Laurent, est fort difficile, je me propose de la comparer à l'acide anisique dont il semble plus rapproché que l'acide salycilique.

Une dissolution concentrée de potasse décompose l'anisate de méthylène à l'aide de l'ébullition en régénérant de l'esprit-de-bois et de l'acide anisique.

Le chlore et le brome réagissent avec énergie sur cette matière, il se dégage des acides chlorhydrique et bromhydrique en abondance, et l'on obtient des produits cristallisés, qui dérivent de l'anisate de méthylène par substitution.

Lorsqu'on ajoute à cet éther de l'acide nitrique fumant par petites portions, une action assez vive se manifeste : afin de modérer celle-ci, il faut avoir soin de refroidir le vase qui contient les matières réagissantes ; par le refroidissement, la liqueur se prend en masse. Celle-ci, lavée à l'eau pure, puis reprise par l'alcool bouillant, laisse déposer de belles aiguilles jaunâtres dont la composition ne diffère de celle du produit primitif que par la substitution de 1 équivalent de vapeur nitreuse à 1 équivalent d'hydrogène.

L'ammoniaque paraît se comporter avec l'anisate de méthylène comme avec l'éther salycilique.

L'anisate de méthylène, soumis à l'analyse, m'a donné les résultats suivants :

I. $0^{gr},608$ de matière ont donné 0,335 d'eau et 1,447 d'acide carbonique.

II. $0^{gr},512$ du même produit ont donné 0,283 d'eau et 1,218 d'acide carbonique.

III. $0^{gr},468$ d'un second échantillon ont donné 0,251 d'eau et 1,112 d'acide carbonique.

Ce qui donne, pour la composition en centièmes :

	I.	II.	III.		Théorie.	
Carbone.....	64,94	64,87	64,78	C^{28}...	1350	65,05
Hydrogène.....	6,11	6,13	5,93	H^{30}...	125	6,02
Oxygène.....	28,95	29,00	29,29	O^{8}...	600	28,97
	100,00	100,00	100,00		2075	100,00

Ce produit possède exactement la composition de l'éther salycilique.

Action du brome sur l'acide anisique.

Lorsqu'on verse du brome sur de l'acide anisique réduit en poudre, la masse s'échauffe, et de l'acide bromhydrique se dégage en abondance. Le produit de couleur jaune-rou-

geâtre, qui est le résultat de cette réaction, est d'abord lavé à l'eau pour enlever l'excès de brome, puis repris par l'alcool bouillant.

Ce liquide, en se refroidissant, laisse déposer des aiguilles cristallines qu'on comprime entre des doubles de papier joseph, afin d'absorber une matière jaunâtre qui souille les cristaux. Ceux-ci deviennent parfaitement blancs par une nouvelle cristallisation opérée dans l'alcool.

L'acide bromo-anisique ainsi préparé se présente sous la forme d'aiguilles fines blanches et très-brillantes. Il fond à la température de 204 degrés environ.

L'eau, même à la température de l'ébullition, en dissout une faible proportion. L'alcool le dissout assez bien, surtout à chaud.

L'éther le dissout aussi avec facilité.

L'acide bromo-anisique forme avec la potasse, la soude, l'ammoniaque, des sels très-solubles et cristallisables.

Cet acide, soumis à l'action de la chaleur, se volatilise sans éprouver d'altération comme l'acide anisique d'où il dérive. Distillé sur de la chaux, il se décompose; il en est de même lorsque l'on soumet un bromanisate alcalin à l'action de la chaleur. On obtient, dans l'un et l'autre cas, un carbonate alcalin pour résidu, tandis qu'il distille un produit bromé qui présente une relation de composition fort simple avec l'acide bromanisique.

Cet acide, soumis à l'analyse, m'a donné les résultats suivants :

I. $0^{gr},608$ de matière ont donné 0,179 d'eau et 0,928 d'acide carbonique.

II. $0^{gr},608$ d'un second échantillon ont donné 0,137 d'eau et 0,744 d'acide carbonique.

III. $0^{gr},950$ du même échantillon ont donné 0,776 de bromure d'argent, soit 0,325 de brome ou 34,21 pour 100.

IV. $0^{gr},613$ d'un troisième échantillon ont donné 0,170 d'eau et 0,942 d'acide carbonique.

V. $0^{gr},819$ du même échantillon ont donné 0,670 de bromure d'argent, ce qui représente 0,281 de brome, soit 34,32 pour 100.

Ces résultats, traduits en centièmes, conduisent aux nombres suivants :

	I.	II.	III.	IV.	V.		Théorie.
Carbone.....	41,62	41,74	"	41,76	"	C^{28}....	41,92
Hydrogène.....	3,26	3,13	"	3,06	"	H^{14}....	3,05
Brome.....	"	"	34,21	"	34,32	Br^{2}....	34,06
Oxygène.....	"	"	"	"	"	O^{4}.....	20,97
							100,00

Ce produit est, comme on le voit, isomère avec le salycilate de méthylène monobromé.

J'ai soumis à l'analyse le produit huileux provenant de la distillation du bromanisate de potasse, il m'a fourni les résultats suivants :

I. $0^{gr},532$ de matière ont donné 0,177 d'eau et 0,959 d'acide carbonique.

II. $0^{gr},465$ du même produit ont donné 0,434 de bromure d'argent, ce qui représente 0,182 de brome, soit 39,15 pour 100.

On tire de là, pour la composition en centièmes :

			Théorie.
Carbone.....	49,16	C^{28}.....	48,73
Hydrogène.....	3,69	H^{14}.....	3,55
Brome.....	39,15	Br^{2}.....	39,59
Oxygène.....	8,07	O^{2}.....	8,13
	100,00		100,00

C'est donc là, comme on le voit, la composition de l'anisol monobromé.

Action du chlore sur l'acide anisique.

Le chlore se comporte, à l'égard de cette substance, de la même manière que le brome. Si l'on verse, par exemple, de l'acide anisique réduit en poudre très-fine dans un flacon rempli de chlore sec, ce gaz est bientôt absorbé, ce qu'on reconnaît à la décoloration de l'atmosphère du flacon, et de l'acide chlorhydrique prend naissance. Lorsque le gaz cesse d'être absorbé, on enlève le mélange de chlore et d'acide chlorhydrique qui se trouvent dans le flacon, en y insufflant de l'air sec; on lave ensuite le produit de la réac-

tion avec de l'eau pure, puis on le fait cristalliser à plusieurs reprises dans de l'alcool à 40 degrés.

Ainsi préparé, l'acide chloroanisique se présente sous la forme d'aiguilles fines et douées de beaucoup d'éclat. Il est insoluble dans l'eau, il se dissout assez facilement dans l'alcool et l'éther, surtout à l'aide de la chaleur. Il ne paraît pas s'altérer lorsqu'on le maintient pendant quelques jours dans une atmosphère de chlore, même sous l'influence de la lumière solaire.

Cet acide fond à la température de 176 degrés environ; à une température supérieure, il distille en entier sans éprouver d'altération.

L'acide sulfurique concentré le dissout à l'aide d'une douce chaleur et l'abandonne, par le refroidissement, sous forme de fines aiguilles. L'eau ajoutée à cette dissolution le précipite entièrement.

L'acide chloroanisique forme avec la potasse, la soude, l'ammoniaque, des sels solubles et cristallisables.

Soumis à la distillation sèche, le chloranisate de potasse se décompose; il se dégage une matière liquide contenant du chlore, et qui, probablement, est de l'anisol monochloré; la cornue renferme un résidu de carbonate de potasse mêlé de charbon.

Soumis à l'analyse, cet acide m'a donné les résultats suivants :

I. $0^{gr},507$ de matière ont donné, par leur combustion avec l'oxyde de cuivre, 0,176 d'eau et 0,959 d'acide carbonique.

II. $0^{gr},432$ du même produit ont donné 0,151 d'eau et 0,817 d'acide carbonique.

III. $0^{gr},732$ de matière ont donné 0,563 de chlorure d'argent, ce qui représente 0,139 de chlore, soit 18,98 pour 100.

Traduits en centièmes, ces nombres donnent :

	I.	II.	III.		Théorie.	
Carbone.....	51,42	51,51	"	C^{24}.....	1200,0	51,61
Hydrogène.....	3,86	3,88	"	H^{14}.....	87,5	3,76
Chlore.....	"	"	18,98	Cl^{2}.....	442,6	18,81
Oxygène..... ..	"	"	"	O^{6}.....	600,0	25,82
					2330,1	100,00

Ce composé est donc isomère avec le salycilate de méthylène monochloré.

Sous l'influence de la chaleur et des bases, il se dédouble à la manière de l'acide anisique, d'où il dérive en acide carbonique et en un produit qui ne diffère de l'anisol que par la substitution de 1 molécule de chlore à 1 molécule d'hydrogène.

Dans son Mémoire sur l'essence d'estragon, M. Laurent fit connaître deux acides qu'il désigna sous le nom d'acide chloro-draconique et bromo-draconique ; à la même époque, j'obtins par l'action du chlore et du brome sur l'acide anisique, deux produits analogues sur lesquels je ne publiai rien. Mon Mémoire sur l'essence d'anis venant d'être imprimé, j'en place ici l'histoire et la composition, tout en reconnaissant à M. Laurent la priorité.

L'action du chlore et du brome sur l'acide anisique une fois connue, il devenait intéressant d'examiner le mode d'action de ces deux corps simples sur les éthers formés par cet acide ; je vais exposer les résultats que m'a fournis cette étude, dans les pages qui suivent.

Action du brome sur l'éther anisique.

Lorsqu'on verse du brome goutte à goutte dans de l'éther anisique pur et privé d'eau, le liquide s'échauffe beaucoup, de l'acide bromhydrique se dégage en abondance, et bientôt la masse entière se solidifie.

Le produit brut est lavé d'abord avec de l'eau pour le débarrasser du brome excédant et de l'acide bromhydrique, puis comprimé entre des doubles de papier buvard. On le dissout ensuite dans l'alcool bouillant qui le laisse déposer, par le refroidissement, sous la forme d'aiguilles blanches et brillantes. Une nouvelle cristallisation opérée dans ce véhicule donne une substance d'une pureté parfaite.

Ainsi préparé, l'éther bromanisique se présente sous la forme de longues aiguilles blanches et brillantes. Il fond à

une température assez basse et se volatilise à une température plus élevée.

L'eau ne le dissout pas; il se dissout facilement dans l'alcool et dans l'éther, surtout à chaud. Un excès de brome ne paraît pas l'altérer.

La potasse le détruit à l'aide de la chaleur en régénérant de l'alcool et de l'acide bromanisique.

Ce composé peut s'obtenir encore en faisant passer un courant de gaz chlorhydrique sec à travers une dissolution d'acide bromanisique dans l'alcool absolu. Le produit ainsi préparé, purifié par des lavages à l'eau alcaline, puis à l'eau pure, et enfin par quelques cristallisations dans l'alcool, possède les mêmes caractères que le précédent.

Soumis à l'analyse, il m'a donné les résultats suivants :

I. $0^{gr},574$ de matière ont donné, par leur combustion avec l'oxyde de cuivre, 0,225 d'eau et 0,978 d'acide carbonique.

II. $0^{gr},428$ du même échantillon ont donné 0,168 d'eau et 0,731 d'acide carbonique.

III. $0^{gr},920$ du même produit ont donné 0,669 de bromure d'argent; ce qui représente 0,281 de brome, soit 30,54 pour 100.

Ces nombres traduits en centièmes, donnent :

	I.	II.	III.		Théorie.	
Carbone.....	46,46	46,57	"	C^{40}....	1500,0	46,68
Hydrogène...	4,35	4,40	"	H^{22}....	137,5	4,28
Brome.....	"	"	30,54	Br^{2}....	978,0	30,40
Oxygène.....	"	"	"	O^{6}....	600,0	18,64
					3215,5	100,00

Le chlore exerce sur l'éther anisique une action toute semblable à celle du brome.

Lorsqu'on verse de l'éther anisique bien pur dans un flacon rempli de chlore sec, il se dépose bientôt sur les parois une substance cristallisée en aiguilles brillantes. On le purifie comme le produit précédent à l'aide de une ou deux cristallisations dans l'alcool.

Soumis à l'analyse, il m'a donné :

I. $0^{gr},428$ de matière ont donné 0,197 d'eau et 0,878 d'acide carbonique.

II. $0^{gr},598$ du même produit ont donné 0,392 de chlorure d'argent; ce qui représente 0,097 de chlore, soit 16,22 pour 100.

On tire de là, pour la composition en centièmes:

			Théorie.	
Carbone.....	55,93	C^{40}....	1500,0	56,07
Hydrogène....	5,07	H^{21}....	137,5	5,14
Chlore.....	16,22	Cl^{3}....	442,6	16,36
Oxygène.....	22,78	O^{6}.....	600,0	22,43
	100,00		2680,1	100,00

Action de l'acide nitrique fumant sur l'éther anisique.

Éther nitroanisique. — L'acide anisique se dissout dans l'acide nitrique concentré, et sous l'influence de la chaleur, il perd 1 équivalent d'hydrogène qu'il échange contre 1 équivalent de vapeur nitreuse. Lorsqu'on fait passer un courant de gaz chlorhydrique sec dans de l'alcool absolu, tenant en dissolution de l'acide nitro-anisique, le liquide s'échauffe, et prend une teinte jaunâtre, tandis qu'il se dégage un mélange d'acide et d'éther chlorhydrique.

On continue de faire passer ainsi le courant de gaz jusqu'à ce que celui-ci cesse d'être absorbé, en ayant soin d'entretenir la température du liquide à 60 ou 70 degrés environ. Si l'on ajoute alors de l'eau à la liqueur alcoolique, il se sépare une matière jaunâtre sous forme de flocons épais et volumineux. Ceux-ci sont lavés avec une eau ammoniacale afin de les débarrasser de l'acide nitranisique qui a pu échapper à la réaction; on lave ensuite la matière à l'eau pure, afin d'enlever l'excès d'ammoniaque, on la sèche, puis on la fait cristalliser dans l'alcool. On obtient, au moyen de deux ou trois cristallisations opérées dans ce véhicule, une substance d'une pureté parfaite.

Le produit ainsi purifié se présente sous forme de larges tables très-éclatantes et d'une grande beauté. Il fond à la température de 98 à 100 degrés; l'eau ne le dissout pas, l'alcool en dissout d'assez grandes quantités à chaud, mais le laisse déposer presque en entier par le refroidissement. La potasse en

dissolution alcoolique le décompose rapidement en régénérant de l'alcool et de l'acide nitranisique qui s'unit à l'alcali.

L'acide sulfurique concentré le dissout à froid, mieux à chaud; par le refroidissement, une partie se sépare sous forme cristalline; l'eau ajoutée à la liqueur acide en sépare tout l'éther. Le brome n'exerce aucune action sur ce produit.

On peut encore obtenir ce composé en traitant l'éther anisique par l'acide nitrique fumant. Si l'on mêle parties égales environ d'éther anisique et d'acide nitrique fumant, l'éther se dissout entièrement dans l'acide avec dégagement de chaleur; en ajoutant de l'eau à la liqueur acide, il se sépare des flocons qui, bien lavés et purifiés par cristallisation, possèdent tous les caractères ainsi que la composition du produit précédent. Celui-ci peut donc s'obtenir à volonté, soit en mettant en présence les éléments qui servent à le produire, soit en faisant agir l'acide nitrique sur l'éther anisique, considéré comme molécule unique.

Ce composé donne à l'analyse les résultats suivants:

I. $0^{gr},470$ de matière ont donné 0,220 d'eau et 1,915 d'acide carbonique.

II. $0^{gr},528$ de matière ont donné 0,244 d'eau et 1,029 d'acide carbonique.

III. $0^{gr},618$ du même produit ont donné 32 centimètres cubes d'azote à la température de 13 degrés et sous la pression de $0^{m},762$.

Ces résultats, traduits en centièmes, donnent:

	I.	II.	III.		Théorie.	
Carbone.....	53,09	53,15	"	C^{40}....	1500,0	53,33
Hydrogène....	5,19	5,12	"	H^{22}....	137,5	4,88
Azote.....	"	"	6,14	Az^{2}....	177,0	6,22
Oxygène.....	"	"	"	O^{10}.....	1000,0	35,57
					2814,5	100,00

Le chlore, le brome, l'acide nitrique, se comportent avec l'anisate de méthylène de la même manière qu'avec l'éther anisique. Des composés semblables à ceux que nous venons

de décrire prennent naissance ; leurs propriétés sont entièrement comparables, ce qu'on pouvait prévoir.

Je n'ai examiné sous le point de vue de la composition que deux de ces combinaisons, savoir : le bromanisate et le nitranisate de méthylène.

Le bromanisate de méthylène se prépare en versant du brome goutte à goutte sur de l'anisate de méthylène ; la matière fond par suite de la température assez élevée développée par la réaction ; de l'acide bromhydrique se dégage, et l'on obtient, par le refroidissement, une masse jaune-rougeâtre qu'on débarrasse de l'acide bromhydrique et du brome en excès qu'elle contient, par des lavages à l'eau, et dont on achève la purification à l'aide de quelques cristallisations dans l'alcool.

Ce produit à l'état de pureté se présente sous la forme de petits prismes incolores et transparents. Il fond à une température peu élevée ; l'eau ne le dissout pas, l'alcool et l'esprit-de-bois le dissolvent assez bien, surtout à chaud ; il se dissout moins facilement dans l'éther.

Bouilli avec une dissolution concentrée de potasse, il se décompose en régénérant de l'esprit-de-bois ; il se forme en même temps du bromanisate de potasse.

Ce composé peut s'obtenir directement en faisant bouillir une dissolution d'acide bromanisique dans l'esprit-de-bois anhydre, avec une petite quantité d'acide sulfurique concentré ; on entretient l'ébullition au bain-marie pendant un quart d'heure environ ; en ajoutant au liquide deux ou trois fois son volume d'eau, on précipite d'abondants flocons qu'on lave avec de l'eau ammoniacale, puis avec de l'eau pure. La matière séchée est alors reprise par de l'alcool concentré et bouillant ; par le refroidissement de la liqueur, la combinaison se sépare sous forme de cristaux qu'on sèche entre des doubles de papier buvard.

Soumis à l'analyse, ce composé m'a donné :

I. $0^{gr},434$ de matière ont donné 0,149 d'eau et 0,705 d'acide carbonique.

II. $0^{gr},738$ du même produit ont donné 0,566 de bromure d'argent; ce qui représente 0,238 de brome, soit 32,26 pour 100.

Ces résultats, ramenés en centièmes, donnent:

			Théorie.	
Carbone.....	44,27	C^{36}....	1350,0	44,44
Hydrogène....	3,81	H^{12}....	112,5	3,70
Brome.....	32,26	Br^2....	978,0	32,09
Oxygène.....	19,66	O^6....	600,0	19,77
	100,00		3040,5	100,00

Placé dans un flacon de chlore sec, l'anisate de méthylène perd de l'hydrogène qui passe à l'état d'acide chlorhydrique et prend du chlore en formant une combinaison cristallisée qui, sous l'influence de la potasse et de la chaleur, se convertit en esprit-de-bois et en chloranisate de potasse.

Le nitranisate de méthylène se prépare soit en éthérifiant l'acide nitranisique, en le faisant bouillir avec un mélange d'acide sulfurique à 66 degrés et d'esprit-de-bois anhydre, soit en dissolvant l'anisate de méthylène dans de l'acide nitrique fumant, précipitant le produit formé par l'eau et achevant de purifier en le faisant cristalliser à plusieurs reprises dans l'alcool.

Préparé par l'un ou l'autre de ces procédés, le nitranisate de méthylène se présente sous la forme de larges lames jaunâtres présentant la plus exacte ressemblance avec l'éther nitranisique. Il fond vers 100 degrés, à une température supérieure; il se volatilise. L'eau ne le dissout pas; l'alcool et l'esprit-de-bois le dissolvent facilement à chaud; il se sépare presque en entier de ces dissolvants par le refroidissement.

La potasse le décompose, à l'aide de la chaleur, en esprit-de-bois et acide nitranisique.

Soumis à l'analyse, il m'a donné les résultats suivants:

I. $0^{gr},470$ de matière ont donné 0,189 d'eau et 0,892 d'acide carbonique.

II. $0^{gr},514$ du même produit ont donné 0,205 d'eau et 0,979 d'acide carbonique.

III. $0^{gr},592$ du même produit ont donné 35 centimètres cubes d'azote à température de 16 degrés et sous la pression de $0^{m},758$.

On tire de là, pour la composition en centièmes :

	I.	II.	III.		Théorie.	
Carbone.....	51,76	51,94	"	C^{28}....	1350,0	52,17
Hydrogène...	4,46	4,42	"	H^{12}....	112,5	4,34
Azote.....	"	"	6,93	Az^2....	177,0	36,76
Oxygène.....	"	"	"	O^{10}....	1000,0	36,73
					2639,5	100,00

Conclusions.

Il résulte des faits contenus dans ce Mémoire que, sous des influences oxydantes peu énergiques, la molécule de l'essence d'anis se dédouble en deux parties, qui, s'oxydant séparément, fournissent, d'une part, de l'acide oxalique, et, de l'autre, de l'hydrure d'anisyle. Celui-ci, qui présente une assez faible stabilité en présence de corps qui cèdent facilement leur oxygène, peut à son tour s'oxyder pour donner naissance à l'acide anisique.

L'essence d'anis diffère donc essentiellement de l'essence de cumin, son isomère, dont la molécule ne fait que s'oxyder dans les mêmes circonstances, en fournissant de l'acide cuminique.

L'acide anisique, produit final de l'action de l'acide nitrique, faible sur l'essence d'anis, présente une grande résistance à l'oxydation ; dans la plupart de ses réactions, il offre l'analogie la plus parfaite avec l'acide salycilique : c'est un type qu'on peut considérer comme le point de départ de composés nombreux et bien définis.

Les éthers formés par l'acide anisique ne possèdent pas la propriété de s'unir aux bases, ce sont des composés d'une neutralité parfaite, et rentrant par conséquent dans la classe des éthers composés ordinaires.

Si l'acide salycilique en s'éthérifiant peut former de véritables acides, ne doit-on pas nécessairement admettre que cette propriété tient au groupement particulier que présentent ses molécules? C'est donc un corps unique jusqu'à présent, mais dont on retrouvera sans doute des analogues.

Les éthers formés par les acides anisique et salycilique présentent ce résultat particulier, que lorsqu'on fait agir sur eux, soit le chlore, soit le brome, l'action se porte sur l'acide au lieu de se porter sur la base, comme M. Malaguti l'a si bien observé pour la plupart des éthers qu'il a soumis à son examen. Ces faits prouvent évidemment qu'on ne saurait généraliser ces sortes d'actions, qui doivent uniquement dépendre de la constitution moléculaire du corps considéré.

Lorsqu'on examine attentivement les propriétés des éthers composés, il est facile de se convaincre que ceux-ci ne renferment pas l'acide et la base qui ont servi à les former; dans la réaction de l'acide sur l'alcool ou l'esprit-de-bois, il s'est produit un composé d'une nature comparable à celle des amides. Comme pour ces derniers, il existe dans les éthers un équilibre tel entre les molécules, que dès que celui-ci vient à se rompre sous l'influence de réactifs qui puissent fournir de l'eau, la molécule éthérée peut, en fixant cette dernière, reconstituer les produits primitifs.

Ainsi, dans l'anisate de méthylène et l'éther salycilique, produits qui possèdent non-seulement la même composition en centièmes, mais encore le même groupement mécanique, le groupement chimique est tel, que sous l'influence des alcalis hydratés il se forme, d'une part, de l'acide anisique et de l'esprit-de-bois, de l'autre, de l'acide salycilique et de l'alcool.

Les séries anisique et salycilique nous présentent des cas d'isomérie nombreux et pleins d'intérêt : ainsi, tous les éthers que forment l'acide anisique et ses dérivés avec l'esprit-de-bois possèdent la même composition que ceux qu'on obtient au moyen de l'acide salycilique et de l'alcool, ce qui doit être, puisque l'acide anisique ne diffère de l'acide salycilique que par $C^4 H^4$ en plus, et l'esprit-de-bois de l'alcool par $C^4 H^4$ en moins. En effet, on a

$C^{32}\ H^{16}\ O^{6} - C^{4}\ H^{4}$	$= C^{28}\ H^{12}\ O^{6}$
$+ C^{4}\ H^{4}\ O^{2} + C^{4}\ H^{4}$	$= C^{8}\ H^{8}\ O^{2}$
$- H^{4}\ O^{2}$	$- H^{4}\ O^{2}$
$C^{36}\ H^{20}\ O^{6}$	$C^{36}\ H^{20}\ O^{6}$.
Anisate de méthylène.	Éther salycilique.

De part et d'autre, les produits peuvent être obtenus facilement à l'état de pureté; il sera curieux dès lors d'étudier d'une manière comparative leurs propriétés physiques; c'est ce que je me propose de faire dès que j'en aurai le loisir.

Lettre de M. Ant. de KRAMER à Messieurs les Rédacteurs des Annales de Chimie et de Physique.

Milan, 30 mai 1845.

Permettez-moi de vous adresser ce peu de lignes au sujet d'une Note que j'ai vue dans le cahier de janvier de votre estimable journal. Veuillez, je vous en prie, ne pas y voir une réclamation de ma part, ni le vain plaisir de contester la priorité d'une idée à une personne que j'ai l'honneur de connaître, et de laquelle je n'ai reçu que courtoisie et services désintéressés. Mon but n'est autre que celui de donner appui au sujet en question, en informant le public industriel de tout le parti que l'on peut tirer en grand des idées émises dans la Note de M. Payen sur son appareil extracteur à effet continu.

Il y a bientôt trois ans que M. Perelli Paradisi, riche industriel de notre ville, vint me consulter sur le moyen le plus convenable et facile d'éviter la perte d'esprit que l'on éprouve dans la fabrication du sulfate de quinine. Je lui conseillai de faire usage d'un appareil à déplacement fermé et disposé de manière que l'extrait alcoolique fût tout de suite évaporé, et que ses vapeurs fussent dirigées de nouveau et au fur et à mesure de leurs formations, dans la cavité supérieure contenant le quinquina à épuiser. Cet appareil, qui est, comme vous le voyez, le même que celui de M. Payen, a été d'abord essayé par moi en petit (*voyez* la *fig.* 1) et ensuite exécuté sur une grande échelle pour la fabrique de M. Perelli Paradisi, où il fonctionne depuis deux ans au grand contentement du propriétaire, comme, le cas échéant, il me serait facile de le prouver. Dans le temps, je n'ai pas cru convenable de rendre publique la disposition de cet appareil, de crainte de porter préjudice

à l'industrie d'un ami ; mais puisqu'aujourd'hui l'idée de M. Payen est connue, qu'il s'est d'ailleurs passé un laps de temps assez long, et eu égard surtout à la disposition différente qu'exigeait mon appareil pour le rendre d'un usage facile et manufacturier, je prends la liberté de vous en adresser un croquis ainsi qu'une courte description.

Pl. VI, fig. 1. *Petit appareil à travail intermittent.*

A, cylindre en cuivre destiné à recevoir la substance à épuiser. — B, vase ou flacon contenant une matière filtrante pour que le liquide provenant de A puisse arriver limpide dans le réservoir C, qui est muni d'un tube en verre *mm* pour connaître le niveau du liquide. — *o*, petite soupape extérieure. — *n*, petite soupape intérieure. — D, chaudière à double fond destinée à concentrer l'extrait alcoolique provenant du réservoir C par le robinet *g*. Les vapeurs produites passent par le tube E qui les conduit de nouveau dans le vase A. Afin qu'elles ne se condensent pas chemin faisant et ne retombent pas dans la chaudière D, le tube E est pourvu d'une double enveloppe qui peut recevoir de la vapeur par le robinet *a*. L'eau de condensation est refoulée par la clef *b*.

On peut aussi maintenir le tube E à la température nécessaire en y faisant circuler de l'eau chaude.

c, robinet qui injecte la vapeur dans le double fond de la chaudière. — *d*, robinet pour l'eau de condensation. — *e*, clef pour vider la chaudière. — *z*, clef pour y introduire l'air pendant la décharge et la faire sortir pendant la charge.

Fig. 2. *Grand appareil à double cylindre et à travail continu.*

Les mêmes lettres indiquent les mêmes pièces dans les deux figures.

Les deux grands cylindres AA ont un double fond en *x* pour soutenir la matière filtrante (sable) sur laquelle l'on place le quinquina.

Ces deux cylindres sont disposés de manière à pouvoir tourner autour des axes *yy*, *y'y'* et faciliter ainsi l'opération, quand il s'agit de les vider. Ils sont fixés, par une vis de rappel, au réservoir C ; de sorte que le chapeau ou couvercle étant enlevé, il est facile de faire basculer les cylindres en les élevant de quelques centimètres par une disposition convenable des supports des axes *yy* ou *y'y'*.

JOURS	9 HEURES DU MATIN.			MIDI.			3 HEURES DU SOIR.			9 HEURES DU SOIR.			THERMOMÉTR.		ÉTAT DU CIEL	VENTS
	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Maxim.	Minim	A MIDI.	à MIDI.
1	761,44	+19,3		760,80	+20,4		759,79	+21,0		759,29	+16,2		+23,7	+11,1	Quelques nuages.....	E. S. E.
2	756,06	+21,8		754,34	+23,0		752,48	+22,2		749,64	+16,5		+24,9	+13,2	Nuageux.....	S. E.
3	746,23	+15,4		745,74	+21,1		744,72	+22,1		747,04	+14,5		+23,4	+13,1	Nuageux.....	N. O.
4	748,45	+17,6		748,78	+17,3		750,01	+11,9		750,88	+12,7		+17,6	+11,4	Couvert.....	S. S. O.
5	752,20	+17,8		752,18	+19,7		751,90	+21,8		751,42	+16,3		+22,2	+12,8	Couvert.....	S. S. O.
6	752,71	+18,8		752,99	+22,0		753,39	+22,5		755,03	+17,3		+23,7	+14,0	Très-nuageux.....	S. S. O.
7	756,44	+16,6		755,96	+16,8		755,08	+18,5		754,71	+15,6		+19,0	+14,0	Pluie	S. S. O.
8	758,83	+15,5		759,65	+17,3		760,32	+17,5		763,99	+11,8		+18,9	+11,0	Nuageux.....	S. O.
9	766,11	+12,1		766,11	+15,4		765,80	+16,7		765,88	+15,1		+17,3	+ 8,0	Couvert.....	O.
10	763,91	+18,0		763,23	+19,8		761,61	+22,0		761,21	+18,5		+22,5	+11,9	Nuageux.....	N. E. fort.
11	759,22	+20,8		758,38	+24,5		757,71	+25,7		757,91	+22,4		+27,0	+15,3	Quelques nuages.....	N. E.
12	758,66	+24,1		758,49	+27,7		757,95	+28,4		758,50	+25,4		+28,8	+18,3	Quelques nuages.....	E. N. E.
13	759,49	+20,3		759,60	+24,7		759,01	+22,2		759,18	+19,7		+25,4	+18,0	Couvert.....	E. N. E.
14	759,00	+22,3		758,62	+25,2		757,52	+23,6		757,92	+20,4		+27,2	+16,7	Nuageux.....	O.
15	756,57	+20,6		756,27	+21,6		754,98	+24,5		754,54	+17,5		+25,3	+16,0	Nuageux	N. O.
16	753,46	+19,1		752,25	+23,2		751,28	+25,2		751,51	+21,7		+26,1	+16,1	Nuageux.....	N.
17	751,78	+23,9		750,91	+27,5		749,95	+27,4		751,00	+18,8		+29,3	+16,3	Nuageux.....	S. E.
18	751,36	+21,9		752,63	+20,0		752,45	+17,0		754,75	+14,2		+22,5	+11,9	Très-nuageux.....	O. N. O.
19	756,80	+14,8		756,42	+18,0		756,35	+19,3		757,27	+16,6		+21,6	+10,3	Nuageux.....	O. N. O.
20	757,06	+19,4		756,91	+20,3		756,72	+20,3		757,21	+18,2		+22,0	+12,8	Nuageux.....	N. E.
21	756,88	+20,9		756,12	+21,5		754,49	+21,8		754,10	+18,1		+23,0	+16,2	Couvert.	N. E.
22	750,52	+16,3		751,31	+17,0		752,10	+18,2		755,43	+16,2		+18,0	+15,3	Pluie.....	E. N. E.
23	759,21	+16,0		759,67	+16,8		759,92	+17,9		761,08	+13,5		+19,0	+11,9	Nuageux.....	O. N. O.
24	759,88	+17,4		759,14	+19,4		757,77	+21,4		755,77	+15,4		+22,0	+ 8,0	Couvert.....	O.
25	755,57	+18,5		755,55	+17,2		755,72	+17,1		756,15	+14,4		+18,2	+12,2	Couvert.....	O. S. O.
26	752,33	+18,9		753,00	+18,2		753,83	+18,8		753,10	+15,3		+20,0	+13,3	Nuageux.....	O.
27	753,33	+18,4		752,39	+21,1		751,84	+19,0		748,96	+17,3		+21,1	+11,5	Couvert.....	S. S. O.
28	744,92	+17,4		745,82	+16,9		747,13	+16,3		751,92	+12,5		+19,0	+14,5	Couvert.....	S. O. fort.
29	756,07	+15,4		756,28	+17,3		756,84	+17,7		758,40	+12,7		+18,9	+10,0	Très-nuageux.....	O.
30	758,13	+18,2		757,92	+18,1		757,74	+17,3		757,67	+15,6		+20,4	+11,9	Couvert.....	S. S. O.
1	756,24	+17,3		755,98	+19,3		755,31	+19,6		755,91	+15,5		+21,3	+12,1	... Moy. du 1er au 10	Pluie en cent.
2	756,34	+20,7		756,05	+23,3		755,39	+23,4		755,98	+19,5		+25,5	+15,2	... Moy. du 11 au 20	Cour. 8 211
3	754,68	+17,4		754,72	+18,4		754,74	+18,3		755,46	+15,1		+20,0	+12,5	... Moy. du 21 au 30	Terr. 7,482
	755,73	+18,4		755,58	+20,3		755,21	+20,6		755,78	+16,7		+22,3	+13,2	... Moyenne du mois.....	+ 17°,8

TABLE DES MATIÈRES,

Tome XIV. (3me Série.)

Pages.

Mémoire sur les combinaisons du phosphore avec l'hydrogène ; par M. Paul Thenard 5

Notices minéralogiques ; par M. Marignac 41

Sur la fermentation saccharine ou glucosique ; par M. Bouchardat 61

Des variations de température qui accompagnent les substitutions basiques ; par M. Thomas Andrews 68

Note supplémentaire sur la détermination des chaleurs spécifiques de quelques liquides ; par M. Thomas Andrews .. 92

Analyse de la herschelite ; par M. A. Damour 97

Sur le point d'ébullition des hydrogènes carbonés ; par M. Charles Gerhardt 107

Sur les moyens de contraindre les arbres à fructifier par des effets morbides ; par M. H. Braconnot 114

Sur une nouvelle classe de composés organiques ; par M. Gerhardt 117

Transformation de l'essence de moutarde en essence d'ail ; par M. Charles Gerhardt 125

Observations météorologiques du mois de mars 1845 128

*Études de photo*métrie électrique ; par M. A. Masson 129

Pages.

Note sur la température de l'ébullition de l'eau à différentes hauteurs; par M. V. Regnault 196

Note sur un volumenomètre; par M. V. Regnault 207

Sur la détermination de la densité des gaz; par M. V. Regnault 211

Sur la composition du sesquichlorure de chrome; par M. Eugène Peligot 239

Observations sur quelques sels de chrome; par M. Henri Loewel 244

Note sur le sesquichlorure de chrome; par M. J. Pelouze .. 247

Sur la production et la nature de l'ozone; par M. de Marignac 252

Observations météorologiques du mois d'avril 1845 256

Recherches sur la salicine; par M. Piria 257

Note sur deux diamants offrant une astérie fixe due à un phénomène particulier de cristallisation; par M. Descloizeaux 301

Mémoire sur la chaleur spécifique de la glace; par M. Ed. Desains 306

Mémoire sur les volumes atomiques, et sur leur relation avec le rang que les corps occupent dans la série électro-chimique; par M. Avogadro 330

Expériences sur la densité de la glace à différentes températures; par M. Brunner 369

Notice sur le sulfo-arséniure de plomb du mont Saint-Gothard; par M. A. Damour 379

Observations météorologiques du mois de mai 1845 384

Recherches sur la constitution des ondes fixes; par M. N. Savart 385

Sur la composition de la cire des abeilles; par MM. Dumas et Milne Edwards 400

Expériences sur l'engrais des oies; par M. Persoz 408

Recherches expérimentales sur le développement de la graisse pendant l'alimentation des animaux; par M. Boussingault. 419

Pages.

Recherches sur les acides à six atomes d'oxygène ; par M. Auguste Cahours... 483

Lettre de M. Ant. de Kramer à Messieurs les Rédacteurs des *Annales de Chimie et de Physique*..... 507

Observations météorologiques du mois de juin 1845..... 509

Table des matières..... 510

PLANCHES.

Pl. I. — Appareils pour la préparation et l'analyse des hydrogènes phosphorés.

Pl. II. — Appareil photométrique.

Pl. III. — Disques pour l'appareil photométrique.

Pl. IV. — Détermination de la densité des gaz. — Ébullition de l'eau à différentes hauteurs. — Sur un volumenomètre.

Pl. V. — Astérie fixe du diamant.

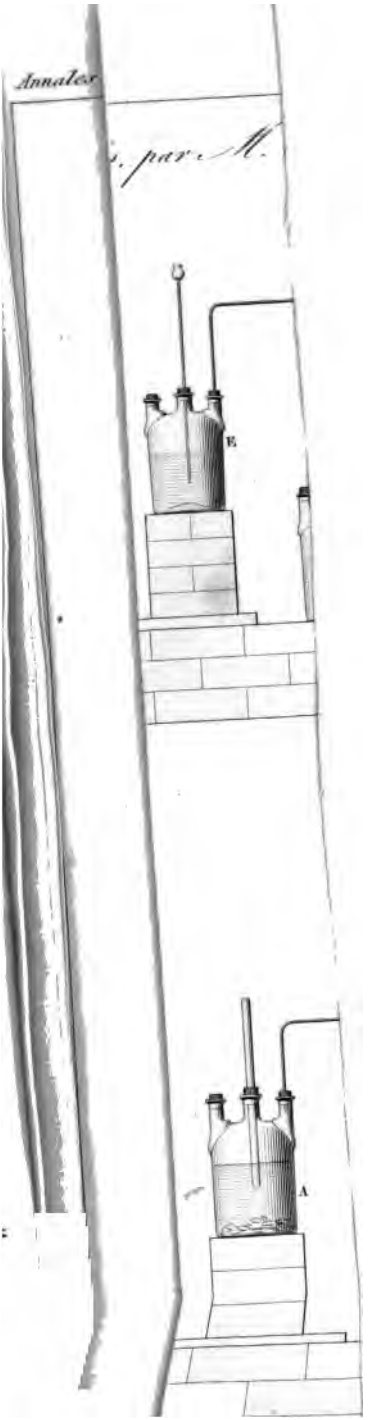
Pl. VI. — Appareil à travail intermittent. — Appareil à double cylindre et à travail continu. — Chaleur spécifique de la glace.

ERRATUM.

Tome XIII, page 253, ligne 27, *au lieu de* colle de Bologne, *lisez* colle de Cologne.

FIN DE LA TABLE DU TOME QUATORZIÈME.

IMPRIMERIE DE BACHELIER,
Rue du Jardinet, n° 12.


Annales
par M.
B
E
A

Hodgson.

Fig. 8.

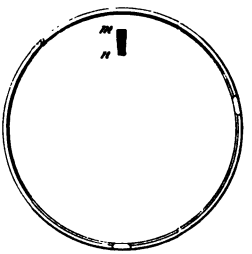


Fig. 9.

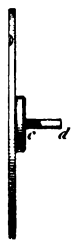


Fig. 10.

Mr Desclozeaux.

Fig. 5.

Astérie fixe du diamant, par

Fig. 1.

Fig. 2

Fig. 4.

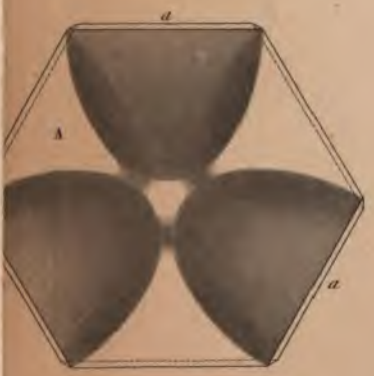
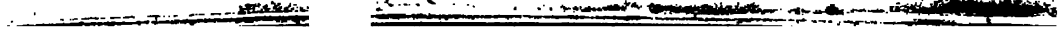


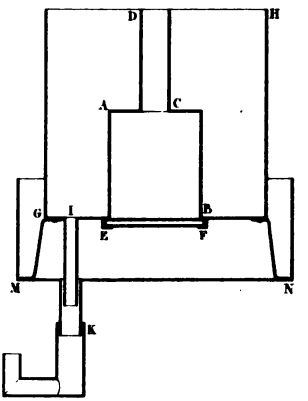
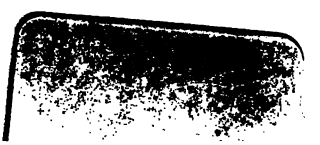
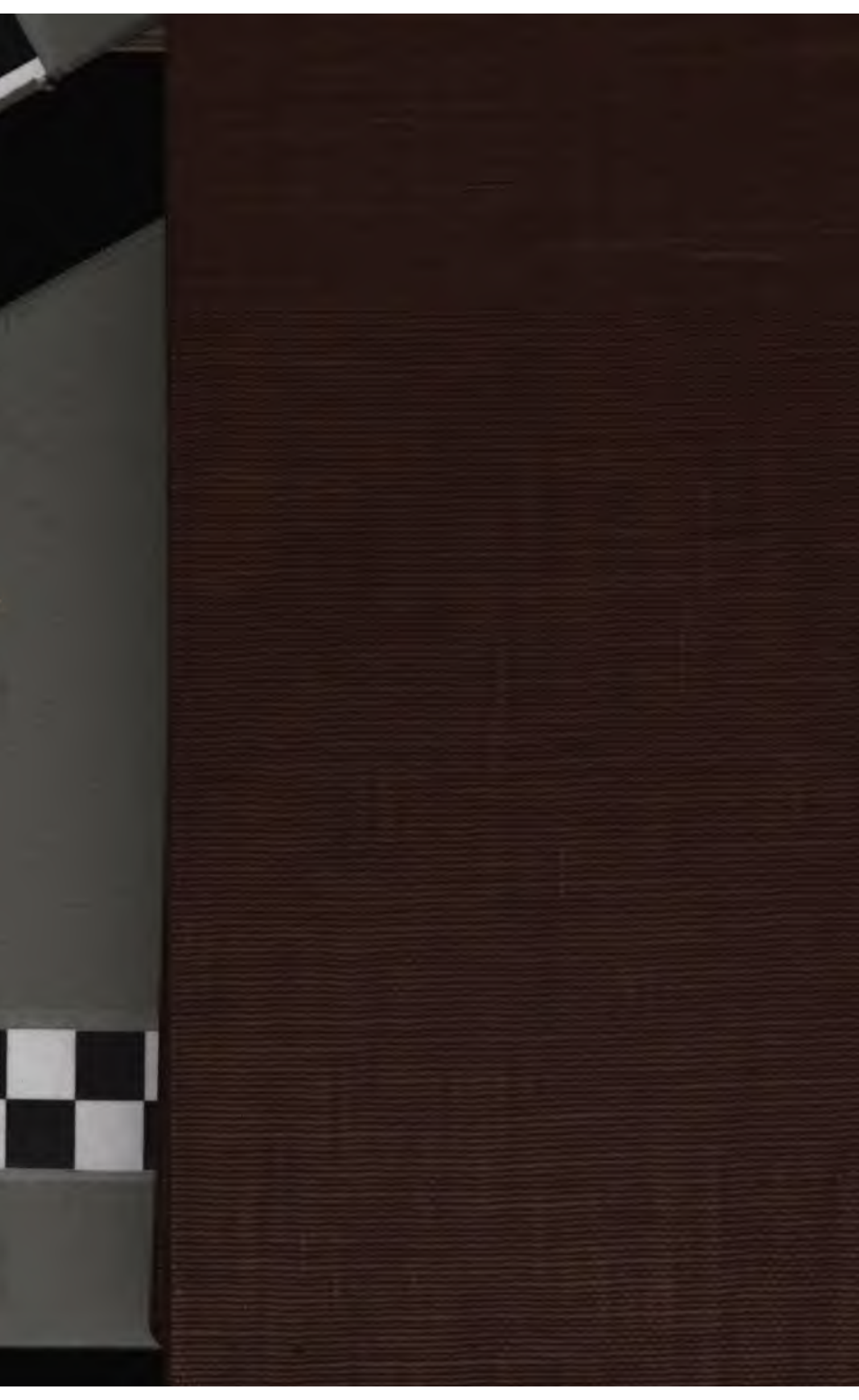
Fig. 8.



Mr Desclozeaux.

Fig. 5.

Mémoire sur la Chaleur spécifique de la Glace, par M. E. Person.



Gravé par E. Wormser.